



# Etude de l'altération de la matrice (U,Pu)O<sub>2</sub> du combustible irradié en conditions de stockage géologique : Approche expérimentale et modélisation géochimique

Melina Odorowski

## ► To cite this version:

Melina Odorowski. Etude de l'altération de la matrice (U,Pu)O<sub>2</sub> du combustible irradié en conditions de stockage géologique : Approche expérimentale et modélisation géochimique. Géochimie. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2015. Français. NNT : 2015ENMP0057 . tel-01306703

**HAL Id: tel-01306703**

**<https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-01306703>**

Submitted on 25 Apr 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École doctorale n° 398 :

Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement

**Doctorat ParisTech**

**T H È S E**

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris**

**Spécialité “ Hydrologie et hydrogéologie quantitatives ”**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Mélina ODOROWSKI**

le 7 décembre 2015

**Etude de l'altération de la matrice  $(U,Pu)O_2$  du combustible irradié en  
conditions de stockage géologique : Approche expérimentale et  
modélisation géochimique**

Directeur de thèse : **Laurent DE WINDT**

Co-encadrement de la thèse : **Christophe JEGOU**

**Jury**

**M. Joan DE PABLO**, Professeur, Université Polytechnique de Catalogne (Espagne)  
**M. Nicolas DACHEUX**, Professeur, Université Montpellier 2  
**M. Kastriot SPAHIU**, Professeur associé, SKB/Université Technologique de Chalmers (Suède)  
**M. Olivier BILDSTEIN**, Docteur-Ingénieur de recherche, CEA Cadarache  
**M. Laurent DE WINDT**, Maître de recherche, MINES ParisTech  
**M. Christophe JEGOU**, Docteur-Ingénieur, CEA Marcoule  
**M. Antoine AMBARD**, Docteur-Ingénieur, EDF Les Renardières  
**Mme Christelle MARTIN**, Docteur-Ingénieur, ANDRA

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Invité  
Invitée

**T  
H  
È  
S  
E**

**MINES ParisTech  
Centre de Géosciences**

35 rue Saint-Honoré, 77305 Fontainebleau cedex



# REMERCIEMENTS

Une thèse, c'est aussi une aventure humaine. Je tiens donc à remercier de nombreuses personnes pour avoir fait de ces trois années une expérience inoubliable.

Je voudrais avant tout remercier Laurent De Windt et Christophe Jégou qui ont respectivement dirigé et encadré cette thèse. Merci de m'avoir accordée votre confiance pour mener à bien ce travail et d'avoir partagé vos connaissances avec moi. Grâce à votre pédagogie et à votre patience, j'ai bénéficié d'un encadrement de qualité et j'ai beaucoup appris à vos côtés.

J'exprime également ma gratitude aux rapporteurs, Nicolas Dacheux et Kastriot Spahiu, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour leurs remarques pertinentes. Mes remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail : Joan De Pablo, Olivier Bildstein, Antoine Ambard, et Christelle Martin qui a aussi régulièrement suivi ce travail.

Cette thèse a été réalisée sur l'installation Atalante du CEA Marcoule au Laboratoire d'étude des Matériaux et Procédés Actifs. Je remercie tout le LMPA pour m'avoir accueillie dans une ambiance conviviale où il est agréable de travailler. Je suis en particulier extrêmement reconnaissante à Véronique, Caroline, Philippe, Annie, Bruno, Magali, Jean-Marc, Franck, Magaly, Julien, Mickaël, Richard, Sylvain, Michel ... pour leur implication dans les manips et les échanges de connaissances qui ont fait de cette thèse un vrai travail d'équipe. Merci également à ma co-bureau Gaëlle, à Sarah et à Magali pour les discussions entre filles qui m'ont redonnée le sourire dans les moments difficiles.

Je remercie Gauthier Jouan du LCC (anciennement LEMA) pour les magnifiques images MEB et pour m'avoir initiée à cette technique dans la bonne humeur. Merci également à toutes les personnes qui ont d'une façon ou d'une autre contribué à ce travail au CEA (notamment au SECM ou dans les fonctions support de l'installation Atalante) ou à l'école des Mines de Paris (Dominique, Rosa-Lynda, ...).

Je tiens à remercier Marlène avec qui nous avons partagé les joies et les doutes de la thèse aux mêmes moments à travers nos pauses café et nos discussions girly, Caroline et son sourire et sa joie de vivre à toutes épreuves, et Elodie que je regrette de ne pas avoir rencontrée plus tôt. Entre zumba, restos et soirées sushis des amitiés sont nées, et sans cette « rédaction team » ces derniers mois n'auraient certainement pas été les mêmes ! Merci également à mes amies toulousaines, Estelle et Audrey, qui bien qu'éloignées géographiquement, ont su me soutenir et me changer les idées dans les moments difficiles depuis des années. Et un grand merci à toutes les personnes que j'ai rencontrées au cours de cette thèse notamment grâce



## Remerciements

---

au réseau social très développé de Simon : Olivia, Guillaume, Jérémy, Mathieu, Anne-Lise, Amaury, Selim, Sonia, Antoine, ... (liste non exhaustive).

Un très grand merci à ma belle-famille pour sa bonne humeur et son soutien, et pour avoir fait le déplacement le jour J.

Je remercie du fond du cœur ma maman, ma sœur Perrine, Philippe, ainsi que toute ma famille qui m'ont encouragée pendant cette thèse mais également pendant les 23 années qui l'ont précédée. C'est aussi grâce à votre aide et votre soutien que je suis arrivée jusqu'ici !

Enfin je voudrais remercier Simon qui a partagé mon quotidien pendant la majeure partie de cette thèse. Je pourrais presque faire un copié-collé du paragraphe me concernant dans ton manuscrit car je ressens la même chose (sauf la phrase sur la cuisine !). Merci de m'avoir encouragée dans les moments de doutes, toujours soutenue et surtout supportée. Après deux rédactions de thèse entrecoupées d'un cassage de jambe, notre complicité est plus forte et je crois que nous sommes prêts à affronter ensemble les épreuves de la vie.

## Sommaire

<b>Remerciements.....</b>	<b>3</b>
<b>I. Introduction .....</b>	<b>9</b>
1. Généralités sur le cycle du combustible nucléaire.....	11
1.1. Le cycle du combustible nucléaire.....	11
1.2. Le concept français du stockage direct des combustibles .....	12
2. Le combustible nucléaire en sortie de réacteur .....	13
2.1. Deux types de combustibles : UOx et MOx.....	13
2.2. Irradiation du combustible en réacteur nucléaire.....	15
3. Altération du combustible en conditions environnementales .....	18
3.1. Radiolyse de l'eau sous irradiation.....	18
3.2. Dissolution oxydante de la matrice du combustible .....	19
3.3. Influence des conditions environnementales sur la dissolution oxydante .....	20
3.4. Objectifs de la thèse et méthodologie .....	23
<b>II. Matériaux et méthodes expérimentales .....</b>	<b>25</b>
1. Matériaux étudiés.....	27
1.1. Simulants de combustible UOx : pastilles de UO <sub>2</sub> dopées Pu .....	29
1.2. Combustible MOx MIMAS non irradié : MOx 7%.....	34
1.3. Combustible MOx MIMAS irradié : MOx 47 .....	38
2. Les expériences de lixiviation.....	41
2.1. Spécificités du travail en laboratoire de haute activité .....	41
2.2. Matrice expérimentale.....	42
2.3. Préparation des milieux d'études .....	43
2.4. Préparation des matériaux avant lixiviation .....	46
2.5. La lixiviation .....	51
3. Analyses des solutions et des gaz .....	56
3.1. Mesures des paramètres physico-chimiques .....	56
3.2. Analyses des éléments en traces.....	56
3.3. Analyses des éléments majeurs.....	59
3.4. Analyse des gaz .....	59
4. Caractérisations des surfaces.....	60
4.1. Imagerie par microscopie électronique à balayage .....	60
4.2. Analyse élémentaire de surface par microsonde électronique.....	60

4.3. Détermination de la nature des phases secondaires par spectroscopie Raman .....	61
5. Traitement des résultats d'analyses des solutions .....	61
5.1. Exploitation des résultats des acidifications et rinces acides.....	62
5.2. Exploitation des résultats de concentration en solution .....	64
5.3. Estimation des surfaces des matériaux.....	66
<b>III. Modélisation des processus géochimiques.....</b>	<b>71</b>
1. Introduction aux codes de calcul CHESS et HYTEC.....	73
1.1. Le code géochimique CHESS.....	73
1.2. Le code de transport réactif HYTEC .....	76
2. Base de données utilisée.....	76
2.1. L'espèce radiolytique $H_2O_2(aq)$ .....	78
2.2. Les espèces de l'uranium .....	78
2.3. Les espèces du plutonium .....	83
2.4. Les espèces du fer .....	83
2.5. Les minéraux carbonatés.....	87
2.6. Découplage redox.....	88
3. Développement du modèle géochimique représentatif des expériences de lixiviation .....	89
3.1. Mécanismes considérés dans le modèle et lois associées.....	89
3.2. Sélection bibliographique et calcul des constantes cinétiques du modèle.....	95
<b>IV. Altération de <math>UO_2</math> dopés en émetteurs alpha en conditions environnementales.....</b>	<b>105</b>
1. Introduction.....	107
2. Etat initial des pastilles de $UO_2$ .....	108
3. Influence de l'eau du COx sur l'altération de $UO_2$ .....	111
3.1. Altération de $UO_2$ réf en eau synthétique du COx.....	111
3.2. Altération de $UO_2$ 10000 ans en eau synthétique du COx.....	117
3.3. Altération de $UO_2$ 50 ans en eau synthétique du COx.....	123
3.4. Altération de $UO_2$ 50 ans oxydé en eau synthétique du COx .....	139
3.5. Conclusion sur l'altération de $UO_2$ en eau synthétique du COx.....	146
4. Couplage de l'influence du fer et de l'eau synthétique du COx sur l'altération de $UO_2$ .....	148
4.1. Altération de $UO_2$ 50 ans en eau synthétique du COx en présence de fer.....	149

4.2. Altération de $\text{UO}_2$ 10000 ans en eau synthétique du COx en présence de fer.....	168
4.3. Conclusion sur l'altération de $\text{UO}_2$ en eau synthétique du COx en présence de fer .....	179
<b>V. Altération des combustibles MOx MIMAS en conditions environnementales.....</b>	<b>181</b>
1. Introduction.....	183
2. Altération des combustibles MOx MIMAS 7% non irradiés en réacteur nucléaire .....	184
2.1. Etat initial des pastilles de MOx 7% .....	184
2.2. Altération du MOx 7% en eau carbonatée.....	184
2.3. Altération du MOx 7% en eau synthétique du COx .....	199
2.4. Altération du MOx 7% en eau synthétique du COx en présence de fer .....	206
2.5. Conclusion sur l'altération du MOx 7 % en conditions environnementales.....	215
3. Altération du combustible irradié MOx 47 en eau du cox et en eau du COx en présence de fer .....	216
3.1. Analyses des solutions.....	216
3.2. Caractérisations des surfaces .....	221
3.3. Discussion et conclusion.....	226
4. Conclusions du chapitre.....	229
<b>VI. Discussion générale, conclusions et perspectives .....</b>	<b>231</b>
1. Influence des conditions environnementales sur la dissolution oxydante .....	233
1.1. Cas des $\text{UO}_2$ dopés en émetteurs alpha .....	233
1.2. Cas du combustible MOx et comparaison avec le combustible $\text{UOx}$ .....	234
2. Conséquences du comportement de la matrice $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ en conditions environnementales pour le stockage géologique.....	237
3. Perspectives .....	238
<b>Références Bibliographiques .....</b>	<b>241</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>259</b>
ANNEXE 1 : Les espèces radiolytiques .....	261
ANNEXE 2 : Réactions radiolytiques et constantes cinétiques associées considérées dans les calculs Chemsimul.....	264
ANNEXE 3 : Fichier CHESS : modélisation de l'altération de $\text{UO}_2$ 50 ans en eau synthétique du COx.....	268
ANNEXE 4 : Caractérisations des précipités sur la surface de la lame de fer corrodée en eau synthétique du COx en présence de $\text{UO}_2$ 50 ans .....	270

ANNEXE 5 : Fichier HYTEC : modélisation de l'altération de $\text{UO}_2$ 50 ans en eau synthétique du COx en présence de fer .....	272
ANNEXE 6 : Caractérisations des précipités sur la surface de la lame de fer corrodée en eau synthétique du COx en présence de $\text{UO}_2$ 10000 ans .....	276
ANNEXE 7 : Précipitation de $\text{CaSO}_4(\pm\text{H}_2\text{O})$ sur la surface d'une pastille de MOx 7% altérée en eau synthétique du COx.....	277

# **I. INTRODUCTION**



Ce chapitre est une introduction visant à resituer le contexte de l'étude et ne constitue pas un chapitre bibliographique. La bibliographie sera intégrée dans le corps du manuscrit au fur et à mesure des besoins.

Ici seront d'abord présentés le cycle du combustible nucléaire et le concept du stockage géologique du combustible en France. La seconde partie détaillera les deux grands types de combustibles nucléaires étudiés dans cette thèse. Enfin la dernière partie sera consacrée aux mécanismes d'altération des combustibles dans différentes conditions en lien avec l'environnement, et présentera également les objectifs de cette thèse et la structure du manuscrit.

## 1. GENERALITES SUR LE CYCLE DU COMBUSTIBLE NUCLEAIRE

### 1.1. Le cycle du combustible nucléaire en France

A sa sortie du réacteur et après un entreposage en piscine de quelques années visant à le refroidir, le combustible nucléaire irradié peut emprunter deux filières différentes : le retraitement ou le stockage direct (Figure I-1).

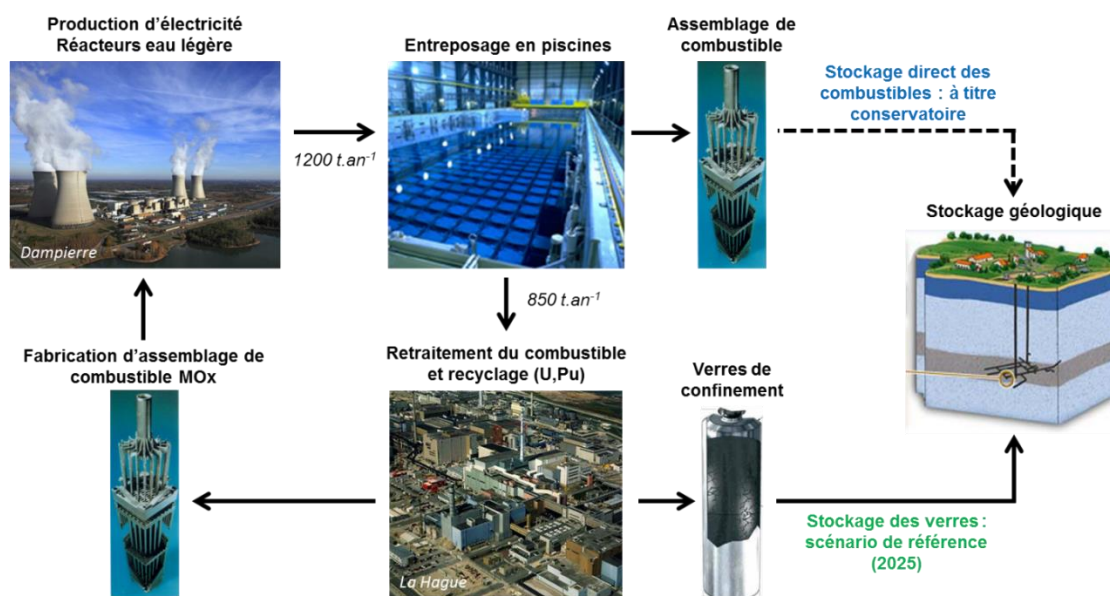


Figure I-1 : Schéma du cycle du combustible nucléaire en France.

Le retraitement vise à recycler la part importante de matières valorisables (95% d'uranium et 1% de plutonium) contenue dans le combustible UOx irradié afin de refabriquer du combustible : il s'agit du cycle fermé. Le retraitement est réalisé selon le procédé PUREX qui consiste d'abord à séparer U et Pu des autres produits et actinides, puis à séparer U de Pu. L'uranium et le plutonium vont servir à fabriquer un



nouveau combustible appelé MOx (mélange d'oxydes),  $^{239}\text{Pu}$  remplaçant  $^{235}\text{U}$  en tant que matière fissile. Les actinides mineurs, produits de fission et produits d'activation sont considérés comme déchets et sont vitrifiés et envoyés en entreposage. Après leur entreposage, ces verres de confinement sont destinés à un stockage géologique.

La seconde option, qui correspond au cycle ouvert, est de ne pas retraiter le combustible UOx irradié mais de le considérer comme un déchet ultime. Le combustible irradié est alors directement destiné au stockage géologique après la période d'entreposage. Cette option peut également s'appliquer pour les combustibles MOx qui ne sont actuellement pas recyclés car l'utilisation de combustibles fabriqués à partir de combustible MOx recyclé nécessiterait la construction de centrales nucléaires d'un autre type (génération IV) actuellement à l'étude.

En France, la solution de référence est le retraitement du combustible irradié qu'il s'agisse du combustible UOx ou MOx. Cependant, le stockage direct du combustible en couche géologique profonde est également étudié dans le cadre du projet COSTO (COLis en STOccage) afin de s'assurer que le concept de stockage français (Cigéo) soit compatible avec le combustible irradié dans le cas où celui-ci serait un jour considéré comme un déchet. Notons que certains pays comme la Suède ou la Finlande ont choisi le stockage direct du combustible comme solution de référence. D'autres comme la Belgique et la Suisse l'envisagent comme solution possible.

### **1.2. Le concept français du stockage direct des combustibles**

En France, le site de stockage retenu par l'Agence Nationale de gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA) se situe dans l'Est de la France, à la limite de la Meuse et de la Haute-Marne. Plus particulièrement, la couche géologique choisie pour recevoir les colis de déchets est la couche d'argilites du Callovo-Oxfordien (COx). D'une épaisseur de 130 m avec un pendage pratiquement nul, cette couche de roche argileuse s'est formée il y a 155 millions d'années et se situe aujourd'hui entre 400 et 600 m de profondeur. Minéralogiquement, les argilites du COx sont constituées principalement d'argiles (illites/smectites), de carbonates et de quartz. Elles contiennent également de faibles pourcentages de pyrite et de matière organique qui témoignent des conditions réductrices du milieu, et les carbonates régulent en partie le pH.

Le concept de stockage français du combustible irradié, détaillé dans le Dossier 2005 [1], consiste à placer les assemblages de combustible à l'intérieur d'un conteneur en acier non allié (acier au carbone P235) introduit ensuite dans une alvéole (tunnel de 45 m de long) creusée dans la roche de la couche géologique choisie. Les conteneurs sont dimensionnés de façon à garantir l'étanchéité pour au moins 10000 ans afin d'empêcher l'arrivée de l'eau au contact du combustible pendant la

phase thermique. Ceci permet de réduire l'influence de la température sur la physico-chimie des radionucléides dans l'environnement. Une alvéole peut recevoir 3 à 4 conteneurs séparés par des intercalaires pour prévenir les problèmes de chaleur et le risque de criticité, et les colis sont entourés d'une barrière ouvragée en argile gonflante les séparant ainsi de la roche hôte.

Les colis dégagent une importante quantité de chaleur due aux décroissances radioactives qui continuent à se produire pendant des milliers d'années, et la température est le paramètre qui peut potentiellement perturber le plus le milieu de stockage. Il a été montré expérimentalement que les argiles du site de stockage ne subissaient pas de transformation minéralogique prépondérante si la température et la durée de la phase thermique n'étaient pas trop importantes. Les installations du stockage ont donc été dimensionnées afin que la température ne dépasse pas 90°C. Ce dimensionnement permet que la chaleur dégagée par le combustible ait un effet très limité voire nul sur les propriétés de l'argilite, n'induit pas de transformation minéralogique importante, et n'affecte pas l'efficacité du stockage. Les concepts présentés dans cette section sont ceux de 2005, cependant l'Andra poursuit ses études en vue d'une optimisation des concepts de stockage et de leur actualisation au fur et à mesure des avancées scientifiques et technologiques.

## **2. LE COMBUSTIBLE NUCLEAIRE EN SORTIE DE REACTEUR**

### **2.1. Deux types de combustibles : UOx et MOx**

Deux types de combustible différents sont étudiés dans cette thèse. Il s'agit des combustibles appelés UOx et MOx dont les principales caractéristiques sont présentées ci-après.

Le combustible UOx est fabriqué à partir d'une poudre de  $\text{UO}_2$  enrichie en  $^{235}\text{U}$  (de 3 à 5 %) compactée et frittée à haute température (1973 °K) sous atmosphère réductrice  $\text{Ar}/\text{H}_2$  pour obtenir les pastilles de  $\text{UO}_2$ . Ce procédé de fabrication confère au combustible UOx une microstructure homogène composée de grains de  $\text{UO}_2$  d'une taille proche de la dizaine de microns jointifs et avec une faible porosité (Figure I-2). Cette matrice  $\text{UO}_2$  contient des éléments (produits de fission, etc.) issus de l'irradiation en réacteur qui seront détaillés dans la section suivante. Sur le long terme comme dans le cas du stockage géologique, l'activité alpha de ce combustible devient dominante par rapport aux activités beta et gamma.

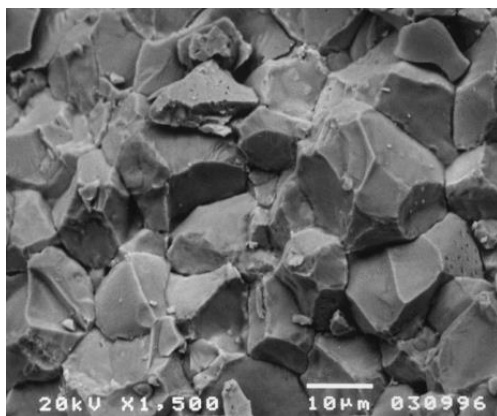


Figure I-2 : Micrographie MEB d'un combustible UOx montrant les grains de UO<sub>2</sub> mesurant une dizaine de microns [2].

Le combustible MOx est un combustible fabriqué à partir des matières valorisables issues du retraitement des combustibles UOx. En effet, en sortie de réacteur, le combustible UOx contient une part importante de matières valorisables : 95% d'uranium et 1% de plutonium. Le retraitement consiste donc à séparer :

- l'uranium et le plutonium qui serviront à re-fabriquer du combustible ;
- les actinides mineurs, produits de fission et produits d'activation qui seront vitrifiés et envoyés en entreposage puis en stockage géologique.

Le retraitement du combustible a lieu environ 4 ans après sa sortie du réacteur : les assemblages sont d'abord placés dans la piscine de désactivation sur le site de la centrale pendant 1 à 2 ans, puis transférés à l'usine de retraitement et entreposés en piscine pendant 2 ans au minimum. Après la période d'entreposage visant à refroidir les assemblages, ceux-ci sont cisailés, puis les tronçons de crayon (gaine + combustible) sont dissouts dans de l'acide nitrique. Les morceaux de gaine ou produits insolubles sont séparés du liquide par centrifugation. L'extraction de U et Pu est ensuite effectuée suivant le procédé PUREX qui consiste d'abord à séparer U et Pu des autres produits et actinides, puis à séparer U de Pu. L'uranium et le plutonium vont servir à fabriquer un nouveau combustible appelé MOx (mélange d'oxydes), le <sup>239</sup>Pu remplaçant le <sup>235</sup>U en tant que matière fissile.

Le procédé de fabrication du MOx MIMAS (Micronization of a MASTer blend) lui confère une microstructure différente de celle des combustibles UOx. Le fait de mélanger deux poudres (UO<sub>2</sub> et PuO<sub>2</sub>) donne naissance à une microstructure hétérogène contenant des amas enrichis en Pu (Figure I-3). En effet, thermodynamiquement la solution solide (U<sub>1-x</sub>,Pu<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> peut se former ; en revanche sa cinétique de formation est trop lente pour qu'elle se forme complètement. La microstructure du combustible MOx MIMAS présente ainsi trois zones différentes :

- la matrice composée de grains de UO<sub>2</sub> contenant seulement 2,7 % de Pu ;
- les amas de plutonium contenant 20,2 % de Pu ;
- la zone d'enrobage contenant une quantité de Pu intermédiaire d'environ 7,3 %.

La zone d'enrobage est observée pour les combustibles MOx MIMAS dits ADU ou TU2, c'est-à-dire fabriqués à partir d'une poudre de  $\text{UO}_2$  obtenue par atomisation-séchage d'une suspension de diuranate d'ammonium, qui sont la référence de l'usine de fabrication MELOX.

Ce combustible présente également une activité plus forte que celle des UOx due à la présence du plutonium. Une des problématiques concernant le MOx MIMAS est d'évaluer les effets de cette structure hétérogène et de cette activité plus forte sur l'altération du combustible.

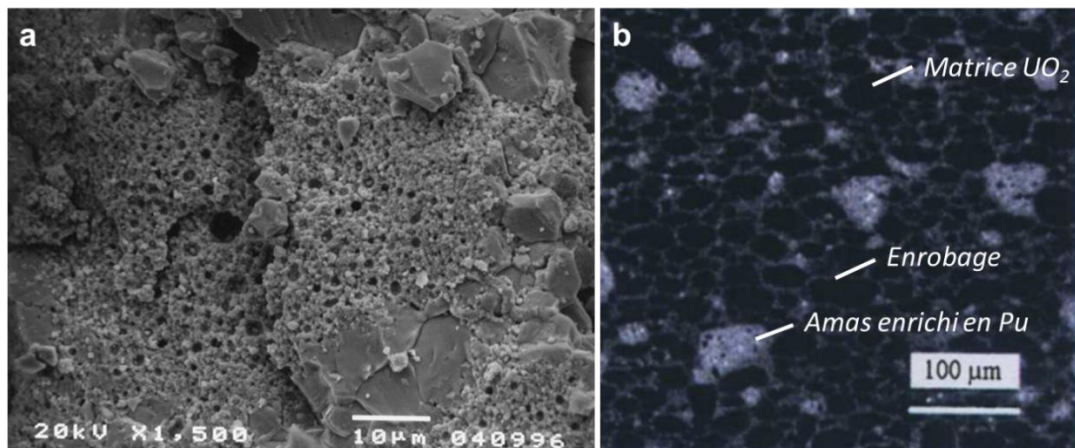


Figure I-3 : Microstructure d'un combustible MOx MIMAS : a) micrographie MEB montrant un amas enrichi en Pu restructuré après irradiation en réacteur [3] ; b) cartographie de la répartition en Pu à la microsonde électronique [4] (forte teneur en Pu = blanc). Amas : contiennent 20,2% de Pu soit environ 40% du Pu total. Enrobage : contient 7,3% de Pu soit environ 45% du Pu total. Matrice : contient 2,7% de Pu soit environ 15% du Pu total.

## 2.2. Irradiation du combustible en réacteur nucléaire

Lors de son irradiation dans le cœur du réacteur, le combustible (UOx ou MOx) va subir des modifications physico-chimiques importantes qu'il est essentiel de prendre en compte dans l'étude de l'évolution du combustible sur le long terme.

La structure du combustible va être fortement modifiée avec principalement :

- l'apparition de fissures radiales (Figure I-4a) ;
- le gonflement du combustible et le comblement du jeu oxyde-gaine (Figure I-4a) ;
- l'apparition d'une zone de rim : restructuration du combustible du fait de l'accumulation de dommages et des produits de fission en périphérie des pastilles de  $\text{UO}_2$  pour les hauts taux de combustion ( $> 47 \text{ GWj.t}^{-1}$ ) (Figure I-4b). Elle est repérable par la diminution de la taille des grains (proche du micron) et la porosité plus élevée. Cette microstructure est aussi observable

dans les amas enrichis en Pu dans les combustibles MOx du fait d'un taux de fission local plus important (Figure I-3a).

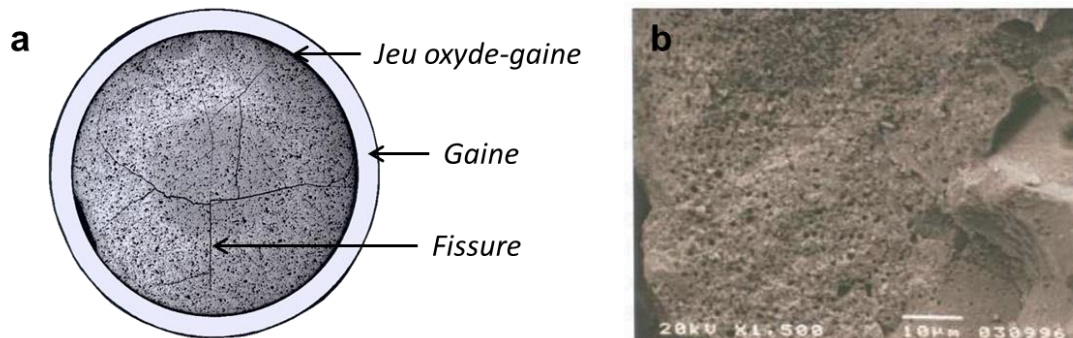


Figure I-4 : Modifications de la structure du combustible après irradiation : a) apparition de fissures et comblement du jeu oxyde-gaine, b) zone de rim en périphérie des pastilles de  $\text{UO}_2$  (micrographie MEB) [2].

Parallèlement, le combustible subit des modifications chimiques dues aux réactions nucléaires se produisant au cours de l'irradiation. Les éléments composant le combustible à la sortie du réacteur peuvent être répartis en six principales familles selon leur position dans la classification périodique et leur état chimique dans le combustible :

- les actinides : Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf ;
- les lanthanides : La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho ;
- les précipités d'oxydes : Zr, Nb, Rb, Cs, Sr, Ba ;
- les précipités métalliques : Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te ;
- les gaz et éléments volatiles : Br, Kr, I, Xe, Cs ;
- les métalloïdes : Ge, As, Se.

La répartition massique de ces six groupes d'éléments est donnée dans le Tableau I-1 pour les combustibles UOx et MOx et pour deux temps de refroidissement. De plus, ces éléments sont répartis dans diverses zones du combustible en relation avec sa structure (Figure I-5) :

- la gaine : contient Zr et des produits d'activation tels que C ou Cl ;
- le gap (jeu oxyde-gaine), le plénum (espacement aux extrémités du crayon) et les fissures : contiennent des gaz de fission (Kr, Xe) et des éléments volatils (Se, Sn, I, Cs) ;
- les joints de grains : des bulles de gaz de fission, des précipités métalliques (Tc, Ru, Pd, ...) et d'oxydes (Zr, ...) et des éléments volatils (I, Cs) s'y accumulent pendant l'irradiation ;
- les grains de la matrice : ils contiennent les actinides, les produits de fission (PF) dissous dans la matrice (terres rares, oxydes ...) ou dans des inclusions métalliques.



Tableau I-1 : Distributions massiques des principaux groupes d'éléments dans deux types de combustibles irradiés (UOx et MOx irradiés à 60 GWj.t<sup>-1</sup>) 2 ans et 50 ans après déchargement du réacteur [5].

Type de combustible		UOx (60 GWj.t <sup>-1</sup> )		MOx (60 GWj.t <sup>-1</sup> )	
Temps de refroidissement (années)		2	50	2	50
Distributions massiques dans le combustible (% massiques excluant l'oxygène)	Actinides	93,78	93,78	93,86	93,86
	Lanthanides	1,86	1,86	1,692	1,692
	Précipités d'oxydes	1,606	1,609	1,398	1,401
	Précipités métalliques	1,679	1,679	2,055	2,055
	Gaz et éléments volatils	1,066	1,063	0,987	0,985
	Métalloïdes	0,00961	0,00961	0,00748	0,00748

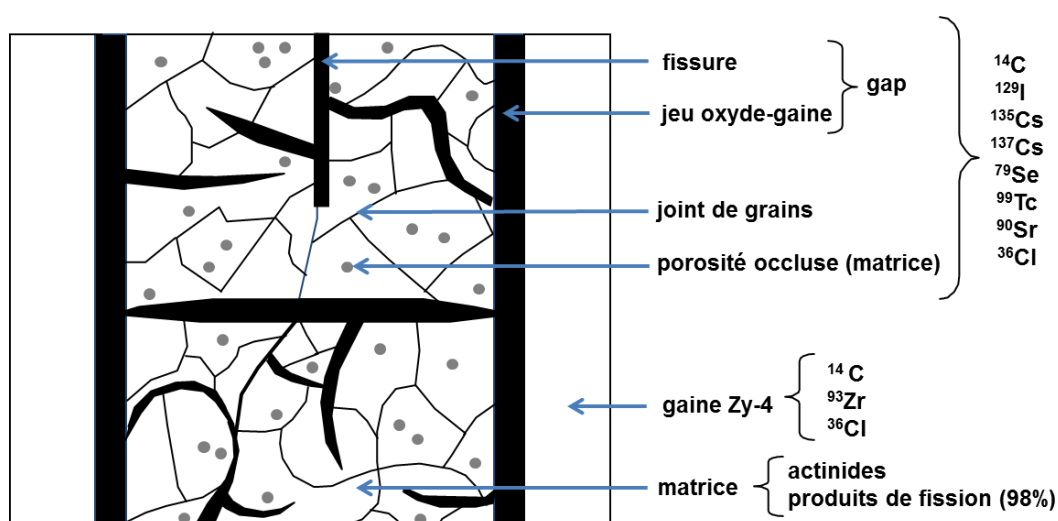


Figure I-5 : Microstructure et répartition des éléments dans le combustible irradié : schéma en coupe longitudinale d'un tronçon de combustible.

Cette structure et cette chimie particulières sont à l'origine de différents types de relâchements en radionucléides en solution lors du contact entre le combustible et l'eau (Figure I-6).

Les vides (= gap) vont être à l'origine de relâchements en solution très rapides lors de l'immersion du combustible. Au niveau des joints de grains, les relâchements vont être également assez rapides mais un peu plus étalés dans le temps que les relâchements des gaps. Les relâchements des vides sont plus rapides que ceux des joints de grains car ils dépendent de l'accessibilité de l'eau dans les espaces libres. Enfin, la matrice (c'est-à-dire les grains) va présenter des relâchements plus faibles et continus au cours du temps.

Les relâchements en radionucléides aux gaps et aux joints de grains sont à l'origine de l'inventaire en radionucléides dit labile car relâché très tôt lors de la lixiviation sous eau, soit instantanément à l'échelle du stockage géologique. L'ampleur du

relâchement labile dépend de l'historique thermique du combustible et en particulier de sa puissance linéique. L'inventaire relâché par la matrice dépend quant à lui des mécanismes de dissolution du combustible.

Ce travail de thèse porte uniquement sur l'altération de la matrice  $(U,Pu)O_2$  (et des amas enrichis en Pu dans le MOx) des combustibles UOx et MOx et ne prend pas en compte la fraction labile, c'est pourquoi le combustible subira une étape de préparation visant à évacuer l'inventaire labile.

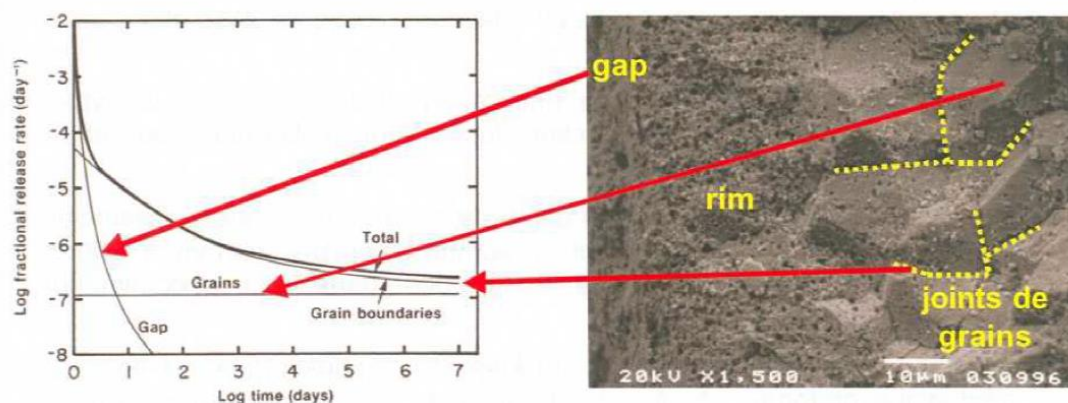


Figure I-6 : Schéma des trois étapes du relâchement des produits de fission d'un combustible irradié dans l'eau sous conditions oxydantes (figure issue de Muzeau [2] d'après les données de Johnson [6]).

### 3. ALTERATION DU COMBUSTIBLE EN CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES

#### 3.1. Radiolyse de l'eau sous irradiation

Lorsqu'elle est soumise à une irradiation (alpha, beta ou gamma) telle que celle provenant d'un combustible, la molécule d'eau se décompose en nouvelles espèces chimiques selon un mécanisme appelé radiolyse. La radiolyse de l'eau conduit, via un grand nombre de réactions chimiques (acido-basique ou redox), à la production de nombreuses espèces de natures différentes dont les principales sont listées ci-dessous :

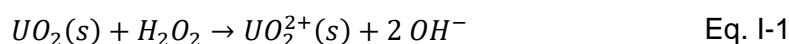
- produits radicalaires :  $e^-(aq)$ ,  $H^\bullet$ ,  $OH^\bullet$ ,  $HO_2^\bullet$ ,  $O^\bullet$ ,  $O_2^{\bullet-}$ ,  $O_3^{\bullet-}$  ;
- produits ioniques :  $H^+$  (ou  $H_3O^+$ ),  $OH^-$ ,  $HO_2^-$ ,  $O_2^{2-}$  ;
- produits moléculaires :  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ .

Au total, autant d'espèces oxydantes que d'espèces réductrices sont produites. Cependant, ces espèces sont très réactives et la plupart sont rapidement consommées, en particulier les radicaux et les ions. Ces derniers font l'objet d'études spécifiques et il apparaît que les espèces moléculaires comme  $H_2O_2$  sont les plus

importantes vis-à-vis du mécanisme de la dissolution oxydante de  $UO_2$  [7] détaillé dans le paragraphe suivant.

### 3.2. Dissolution oxydante de la matrice du combustible

Lors du stockage géologique, après dégradation du conteneur en acier par corrosion, le combustible se trouvera au contact de l'eau porale du site de stockage. L'irradiation provenant du combustible entraîne alors la radiolyse de l'eau du COx se trouvant au contact de celui-ci. Dans le cas du stockage géologique, l'irradiation sera majoritairement alpha et impactera une couche d'eau de 40  $\mu m$  d'épaisseur autour du combustible correspondant au parcours moyen des particules alpha dans l'eau. Comme expliqué précédemment, la radiolyse de l'eau provoque la formation d'espèces oxydantes. Ainsi, même si le COx est un milieu réducteur, des conditions oxydantes peuvent apparaître localement autour du combustible et induire son altération selon le mécanisme de la dissolution oxydante (Figure I-7). En effet, les espèces oxydantes produites par radiolyse, et en particulier  $H_2O_2$ , peuvent oxyder  $U(IV)$  de la matrice  $UO_2$  en  $U(VI)$ . Or,  $U(VI)$  produit en milieu oxydant est beaucoup plus soluble dans l'eau que  $U(IV)$  qui stable en milieu réducteur, notamment en présence de forts complexants de l'uranium tels que  $HCO_3^-$ ,  $OH^-$ , etc. La matrice du combustible se dissout alors, libérant également en solution les radionucléides (RN) qu'elle contient :



Enfin, l'uranium et les RN peuvent re-précipiter sous forme de phases secondaires lorsque la saturation par rapport à une phase est atteinte et si la cinétique le permet.

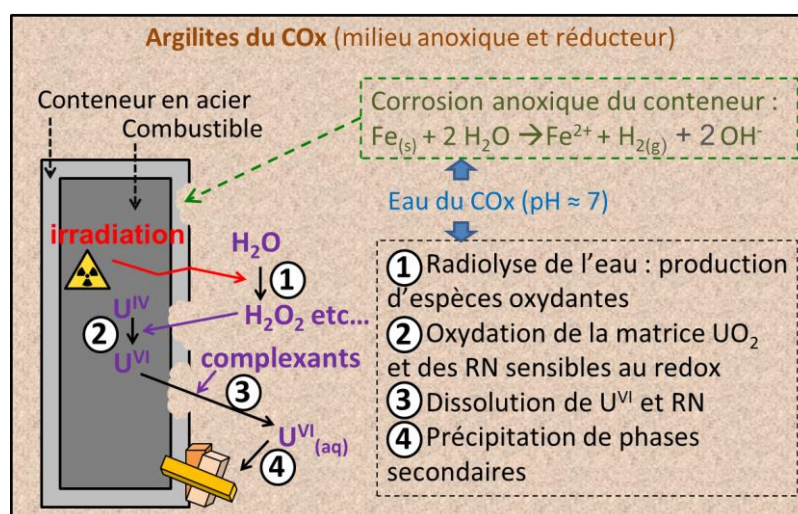


Figure I-7 : Mécanisme de la dissolution oxydante du combustible après corrosion du conteneur de stockage en acier (adapté de Poinssot et al. [8]).



### 3.3. Influence des conditions environnementales sur la dissolution oxydante

Les conditions physico-chimiques particulières du site de stockage sont susceptibles d'avoir une influence sur le mécanisme d'altération sous eau du combustible présenté précédemment (Figure I-7).

Etant donné que d'autres pays ont choisi le stockage direct des combustibles UOx, les études d'altération de combustible UOx en conditions environnementales sont nombreuses dans la littérature.

Dans des eaux simples, l'oxydation de la surface mène au relâchement d'uranium en solution selon le mécanisme de la dissolution oxydante et peut conduire à une précipitation de phase secondaire d'uranyle comme la schoepite. Les vitesses de dissolution de la matrice sont plus faibles en milieu réducteur qu'en milieu oxydant. Par exemple, l'étude de Rollin et al. [9] sur du combustible irradié montre une vitesse de dissolution 1000 fois plus rapide en milieu oxydant qu'en milieu réducteur. En conditions réductrices (qui sont les conditions du site de stockage), l'étude de Bruno et al. [10] sur UO<sub>2</sub> indique une vitesse de dissolution faible de l'ordre de  $10^{-12}$  mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> entre pH 7 et 11, tandis que l'étude menée par Rollin et al. [9] sur du combustible UOx irradié présente une vitesse de dissolution encore un peu plus faible de l'ordre de  $10^{-13}$  mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.

Les anions peuvent avoir une influence sur la dissolution de UO<sub>2</sub>. En particulier, les ions carbonates à leur teneur classiquement observée dans l'environnement ( $\sim 10^{-3}$  M) ont la capacité d'augmenter la dissolution oxydante [11] :

- en l'absence de carbonates : des dépôts des produits de corrosion peuvent s'accumuler en surface ralentissant ainsi la dissolution ;
- à faible concentration en carbonates ( $< 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>) : la présence de carbonates permet d'augmenter la solubilité de UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> et empêche ainsi le dépôt des produits de corrosion sur la surface ;
- à une concentration intermédiaire en carbonates (de  $10^{-3}$  à  $10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>) : les carbonates accélèrent la dissolution par formation d'espèces de surface intermédiaires ;
- à forte concentration en carbonates ( $> 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>) : une phase de type UO<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> peut précipiter en surface et limiter la dissolution.

L'influence d'autres eaux que celle du Callovo-Oxfordien a été étudiée [12] [13] [14]. Par exemple, Ollila [14] a étudié la dissolution de SIMFUEL (un simulant de combustible irradié) dans une eau granitique synthétique en conditions anoxiques. Les résultats semblent indiquer le relâchement de l'uranium suivi de sa (co)précipitation et suggèrent que des phénomènes de sorption, de précipitation ou la présence de colloïdes jouent un rôle important dans les conditions de ces expériences. Rondinella & Matzke [15] ont également étudié la dissolution de SIMFUEL dans une eau granitique en présence d'un monolithe de granite (atmosphère Ar, T = 200 °C). Ils indiquent une inhibition de la dissolution par rapport

à l'altération en eau pure sous air et la présence d'alumino-silicates sur la surface du SIMFUEL.

De nombreuses études ont également rapporté un effet du fer sur la chimie de l'uranium. Par exemple, l'uranium peut s'adsorber à la surface des produits de corrosion du fer susceptibles de se former dans les conditions physico-chimiques du stockage tels que la goethite [16] [17] [18] ou la magnétite [19] [20] [21]. Il a aussi été mis en évidence que Fe(II) peut réduire, à la surface des matériaux, U(VI) en U(IV) moins soluble [19] [20] [21]. Amme et al. ont montré qu'en présence de Fe(II), celui-ci contrôle la dissolution de  $UO_2$  [22]. Comme les auteurs précédents, ils ont observé que non seulement Fe(II) peut réduire U(VI) en U(IV), mais une autre réaction redox dans laquelle Fe(II) consomme l'espèce radiolytique oxydante  $H_2O_2$  peut avoir lieu. Notons que Fe(II) peut également consommer d'autres espèces oxydantes issues de la radiolyse de l'eau comme par exemple  $OH^\bullet$  [23].

Plusieurs études ont aussi montré l'inhibition de la dissolution de  $UO_2$  en présence de  $H_2$  [24] [25] [26]. Le dihydrogène dégagé par la corrosion du fer est en quantité suffisante pour passer en solution sous forme de  $H_2(aq)$ .  $H_2(aq)$  habituellement inerte en-dessous de  $100^\circ C$  peut être activé en présence d'une surface catalytique pouvant être  $UO_2(s)$  [27].  $H_2(aq)$  est réducteur et peut réagir avec les espèces radiolytiques oxydantes comme  $H_2O_2(aq)$  :



Ces espèces ne participeront donc plus à la dissolution oxydante de  $UO_2(s)$ . Parallèlement,  $H_2(aq)$  peut aussi réduire U(V) en U(IV) à la surface de  $UO_2(s)$  évitant l'oxydation de l'uranium en U(VI) et donc son passage en solution sous forme de complexes carbonatés de U(VI) [24] :



Toutes ces études ont conduit à la proposition de mécanismes d'altération de combustible  $UO_x$  sous conditions environnementales comme par exemple celui proposé par Ewing (Figure I-8).

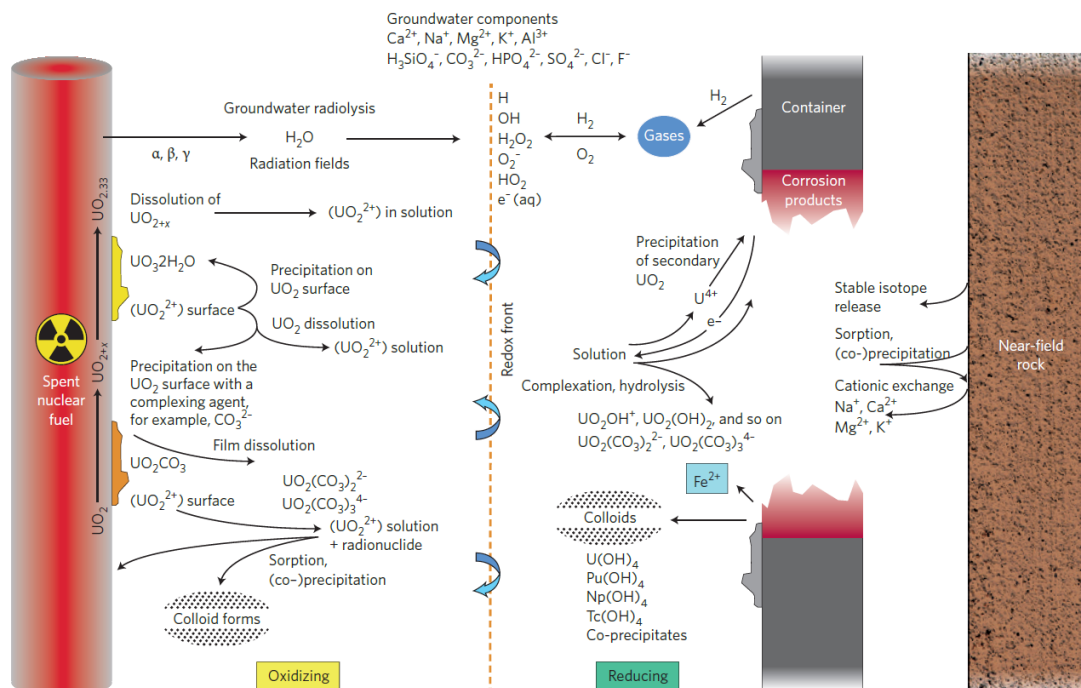


Figure I-8 : Schéma de l'altération de combustible irradié et des mécanismes contrôlant la concentration des radionucléides en solution dans l'environnement proche du combustible incluant l'eau porale, le conteneur de stockage corrodé, le matériau de comblement (si présent) et la roche hôte [28]. Cette figure suppose des conditions oxydantes ou que la radiolyse de l'eau a provoqué des conditions oxydantes près de la surface du combustible.

D'autre part, même s'il est supposé que le comportement du combustible MOx devrait être similaire à celui des combustibles UOx [28], très peu d'études en conditions environnementales sont disponibles sur ce type de matériau.

Des études en eau pure et à température ambiante ont été menées [29] [30]. Jégou et al. [30] ont observé la précipitation de peroxyde d'uranium comme phase secondaire et ont montré que les amas enrichis en Pu sont peu oxydés.

Glatz et al. [31] ont étudié la dissolution du MOx en présence de granite (sous forme de poudre). Ils ont montré que le granite permettait de diminuer la quantité de produits de fission et d'actinides lixiviés, probablement en raison de la présence de fer dans le granite, mais ils ne donnent pas de vitesse de dissolution.

L'influence de  $H_2$  sur la dissolution du MOx a également été étudiée [32]. Dans cette étude, des fragments de MOx irradié ont été lixiviés dans une solution de NaCl à 10 mM +  $NaHCO_3$  à 2 mM en présence de  $H_2(aq)$  et à température ambiante. La présence de  $H_2$  en solution permettait de diminuer l'oxydation et la dissolution du MOx. Ces auteurs indiquent également que la dissolution concerne principalement la matrice  $UO_2$  et que les amas enrichis en Pu sont peu corrodés.

### 3.4. Objectifs de la thèse et méthodologie

L'objectif de cette thèse est d'étudier le comportement de la matrice des combustibles UOx et MOx dans les conditions du site de stockage géologique français. De nombreuses études ont été réalisées dans d'autres pays concernant l'influence de l'environnement sur l'altération des combustibles UOx. Cependant, il est important de connaître le comportement du combustible UOx dans les conditions spécifiques du site de stockage géologique français. Parallèlement, peu d'études ont été menées sur les combustibles MOx. Un des objectifs de cette thèse est donc d'acquérir plus de données sur la dissolution des MOx et en particulier de mieux appréhender les mécanismes d'altération en lien avec l'hétérogénéité de ce matériau. Il s'agit ensuite d'intégrer l'influence de l'environnement sur l'altération du combustible MOx (irradié ou non) dans les conditions du site de stockage géologique français.

Dans nos conditions de stockage géologique, deux phénomènes s'affrontent :

- d'une part la production d'espèces oxydantes par radiolyse qui peut induire la dissolution oxydante du combustible ;
- d'autre part la chimie du COx (milieu anoxique et réducteur) et des espèces électro-actives telles que le fer ou  $H_2$  issues de la corrosion du conteneur en acier qui peuvent imposer des conditions réductrices et limiter la dissolution de  $UO_2$ .

L'enjeu est donc de déterminer quel est le phénomène prépondérant contrôlant le comportement du combustible dans nos conditions de stockage géologique.

Pour cela, l'effet de l'eau du COx ainsi que l'effet du fer sur la dissolution oxydante des combustibles UOx et MOx sont étudiés à l'aide d'expériences de lixiviation en mode statique (batch) réalisées sous différentes conditions : en eau carbonatée, en eau du COx, en eau du COx en présence de fer. Les effets de l'hydrogène et de la température ne seront pas traités dans cette thèse mais restent des perspectives. Les expériences ont été réalisées avec des pastilles de  $UO_2$  dopées au plutonium (pour la simulation de la radiolyse alpha à la surface d'un combustible à différentes échéances de temps : 50 ans et 10000 ans de stockage), des pastilles de MOx non irradiées et du combustible MOx irradié. Lors des expériences, la chimie de la solution a été suivie au cours du temps, et à l'issue de la lixiviation des techniques ont été mises en œuvre pour la caractérisation des surfaces des combustibles et des matériaux d'environnement (MEB-EDS, spectroscopie Raman). Toutes les expériences, analyses et caractérisations se sont déroulées en boîtes à gants ou en caissons blindés avec les difficultés inhérentes au travail avec des matériaux radioactifs.

Un modèle géochimique CHESS-HYTEC permettant de représenter les principaux mécanismes mis en jeu a également été développé (pour les combustibles UOx). Ce modèle combine les approches cinétiques et thermodynamiques et il est compatible avec les codes de modélisation des matériaux d'environnement et de migration des radionucléides dans le champ proche d'un stockage. A terme, le but est de disposer

de modèles permettant de rendre compte des principaux mécanismes et interactions avec l'environnement que ce soit pour les combustibles UOx ou MOx.

Ainsi, les chapitres II et III suivants présenteront d'une part les matériaux utilisés et les méthodes expérimentales mises en œuvre, et d'autre part le modèle géochimique développé. Les résultats seront ensuite présentés dans un premier temps pour le combustible UOx dans le chapitre IV, puis pour le combustible MOx dans le chapitre V. Enfin, les résultats concernant ces deux matériaux seront mis en relation dans la discussion générale qui présentera également les principales conclusions de cette étude et les perspectives de recherche possibles.

## **II. MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES**



Ce chapitre a pour but de présenter la démarche expérimentale mise en œuvre pour étudier l'altération des combustibles nucléaires sous irradiation et en conditions environnementales.

Pour cela, différents matériaux ont été utilisés dans le cadre de cette thèse. Ils peuvent être séparés en deux grandes classes : des échantillons non irradiés en réacteur servant de matériaux modèles, et de véritables échantillons de combustibles nucléaires irradiés en réacteur. Les matériaux choisis pour cette étude parmi ces deux grandes classes seront présentés dans un premier temps.

La démarche expérimentale adoptée vise à intégrer progressivement l'influence de l'environnement sur l'altération du combustible. Ainsi, des lixiviations ont été menées en eau carbonatée, puis en eau synthétique du Callovo-Oxfordien (COx) et finalement en eau synthétique du COx en présence de fer pour les deux grandes classes de matériaux étudiées dans cette thèse. Les protocoles de lixiviation ainsi que les moyens expérimentaux et les techniques d'analyses mis en œuvre seront détaillés dans un second temps.

## 1. MATERIAUX ETUDIES

L'irradiation provenant d'un combustible irradié diminue au cours du temps du fait des décroissances radioactives. Elle peut être séparée en deux phases (Figure II-1) présentant des types d'irradiation différents :

- à court terme (quelques centaines d'années), les irradiations beta et gamma sont dominantes,
- sur le très long terme (quelques milliers à dizaines de milliers d'années), comme dans le cas du stockage géologique, l'irradiation  $\alpha$  devient dominante.

Ces deux types d'irradiation se caractérisent par des transferts d'énergie linéique (TEL) différents conduisant à des parcours des particules ionisantes différents et des productions d'espèces radiolytiques différentes. L'irradiation alpha définie par un TEL important mène plutôt à la production d'espèces moléculaires par recombinaison des radicaux même si ces derniers restent présents.

Les combustibles nucléaires irradiés « frais » (c'est-à-dire peu refroidis après leur déchargement du réacteur) présentent une irradiation beta/gamma importante et ne sont donc pas représentatifs de l'irradiation alpha dominante en situation de stockage. Il apparaît donc nécessaire de travailler avec des matériaux simulants présentant une activité alpha contrôlée pour être représentatif du cas du stockage géologique en termes d'irradiation.

Cependant, le combustible irradié reste le matériau réel susceptible d'être introduit en stockage géologique. De plus, il présente suite à son passage en réacteur une chimie et une microstructure tout-à-fait particulières et difficilement reproductibles avec des matériaux simulants. Son étude est donc également essentielle.



Différents échantillons issus de ces deux grands types de matériaux ont donc été utilisés dans le cadre de cette thèse :

- des échantillons de  $\text{UO}_2$  frittés dopés en émetteurs alpha et non irradiés en réacteur : il s'agit de simulants présentant une activité alpha contrôlée afin d'étudier l'impact de la radiolyse alpha seule sur l'altération de la matrice  $\text{UO}_2$  des combustibles de type  $\text{UOx}$  ;
- des échantillons de combustibles  $\text{MOx}$  réels  $((\text{U,Pu})\text{O}_2)$  frittés non irradiés en réacteur et présentant une irradiation alpha contrôlée afin d'étudier l'impact de la radiolyse alpha seule sur l'altération de la matrice des combustibles  $\text{MOx}$  ;
- des échantillons de combustibles  $\text{MOx}$  irradiés en réacteur et présentant un taux de combustion de  $47 \text{ GWj.t}_{\text{MLI}}^{-1}$  afin d'appréhender le comportement du matériau réel.

Cette première partie du chapitre est consacrée à la description de ces trois types d'échantillons. Les combustibles  $\text{UOx}$  irradiés ont volontairement été écartés de cette thèse car la mise en œuvre de matériaux irradiés est difficile et contraignante, et les données de la littérature concernant l'altération de ce type de combustible en situation de stockage géologique sont plus abondantes que pour le combustible  $\text{MOx}$ .

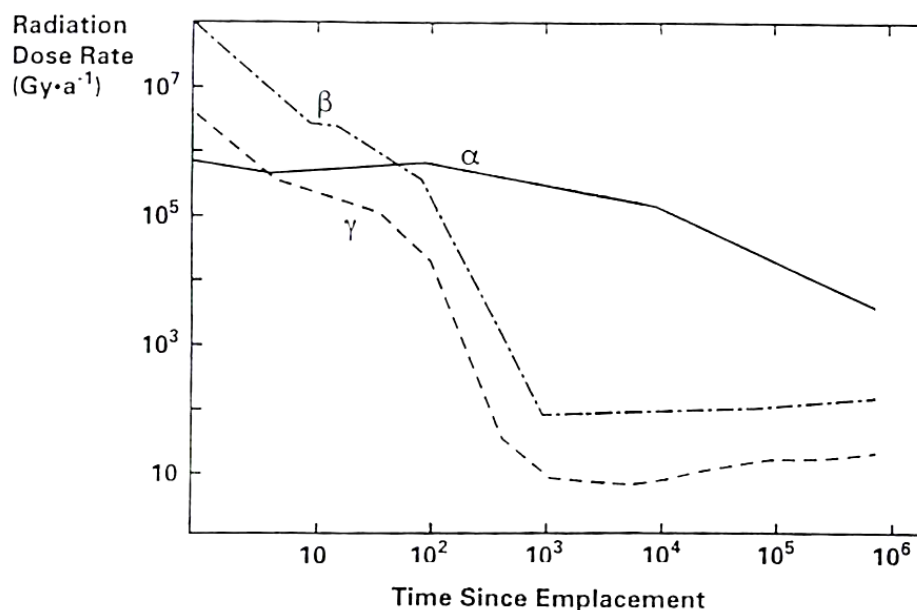


Figure II-1 : Evolution des débits de dose  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  au cours du temps dans une couche d'eau au contact d'un combustible CANDU irradié présentant un taux de combustion de  $8,34 \text{ GWj.t}_{\text{MLI}}^{-1}$  [33].

## 1.1. Simulants de combustible UOx : pastilles de UO<sub>2</sub> dopées Pu

### 1.1.1. Pourquoi utiliser des simulants de combustible dopés en émetteurs alpha ?

Comme expliqué précédemment, à l'heure actuelle, on ne dispose bien évidemment pas de combustible irradié assez âgé pour étudier les effets de l'irradiation alpha dominante représentative du stockage géologique. Au laboratoire, pour simuler cette irradiation alpha, deux méthodes sont possibles : une irradiation externe grâce à une source alpha, ou des simulants de combustible dopés avec des émetteurs alpha. Dans notre cas, on utilise des pastilles de UO<sub>2</sub> dopées en émetteurs alpha.

D'autres organismes de recherche ont également choisi cette technique d'élaboration de différents lots de UO<sub>2</sub> dopés en émetteurs alpha : par exemple PNL (Etats-Unis) [34], ITU (Allemagne) [35], SCK-CEN (Belgique) [36], VTT (Finlande) [37], Studsvik Nuclear AB (Suède) [26]. Les dopages de UO<sub>2</sub> réalisés avec <sup>233</sup>U, <sup>238</sup>Pu ou <sup>239</sup>Pu permettent de reproduire l'activité alpha du combustible irradié à différents temps de décroissance radioactive. Cette méthode rend possible l'étude directe de l'interaction entre les particules alpha et l'interface UO<sub>2</sub>/eau. De plus, le rayonnement alpha est directement généré par l'échantillon comme c'est le cas pour le combustible irradié et représente ainsi mieux le cas réel. L'effet de l'ensemble des espèces radiolytiques générées par radiolyse alpha peut alors être étudié sans avoir recours à une source d'irradiation externe.

### 1.1.2. Fabrication des pastilles de UO<sub>2</sub> dopées Pu

Dans notre cas, les pastilles de UO<sub>2</sub> sont dopées au plutonium avec une teneur totale en Pu identique dans tous les échantillons et égale à 0,218 %mass. L'activité est fixée en jouant sur le rapport de deux émetteurs alpha de courte demi-vie ( $T_{1/2}$ ) et d'activité spécifique ( $A_s$ ) élevée :

- le <sup>238</sup>Pu (plus radioactif) :  $T_{1/2} = 87,76$  ans,  $A_s = 6,34.10^{11}$  Bq.g<sup>-1</sup> [38] ;
- le <sup>239</sup>Pu (moins radioactif) :  $T_{1/2} = 24130$  ans,  $A_s = 2,295.10^9$  Bq.g<sup>-1</sup> [38].

Ceci permet de fabriquer différents lots de UO<sub>2</sub> avec une même teneur totale en Pu mais des activités différentes. On peut ainsi fixer l'activité des lots de UO<sub>2</sub> pour correspondre à l'activité que présenterait un combustible UOx irradié à un temps de refroidissement choisi (Figure II-2).

Les temps de refroidissement choisis pour cette étude sont 50 ans et 10000 ans. On utilise alors deux simulants de combustible et une référence sans activité (Figure II-2) :

- des pastilles de  $\text{UO}_2$  dopées Pu représentatives d'un combustible  $\text{UOx}$  irradié à  $47 \text{ GWj/t}_{\text{MLi}}$  et refroidi 50 ans. Elles présentent une activité alpha de  $385 \text{ MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$  et sont appelées  $\text{UO}_2$  50 ans dans ce manuscrit ;
- des pastilles de  $\text{UO}_2$  dopées Pu représentatives d'un combustible  $\text{UOx}$  irradié à  $47 \text{ GWj/t}_{\text{MLi}}$  et refroidi 10000 ans. Elles présentent une activité alpha de  $18 \text{ MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$  et sont appelées  $\text{UO}_2$  10000 ans ;
- des pastilles de  $\text{UO}_2$  non dopées en émetteur alpha ne présentant donc pratiquement pas d'activité alpha ( $0,01 \text{ MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$ ). Elles sont considérées comme lot de référence et appelées  $\text{UO}_2$  réf.

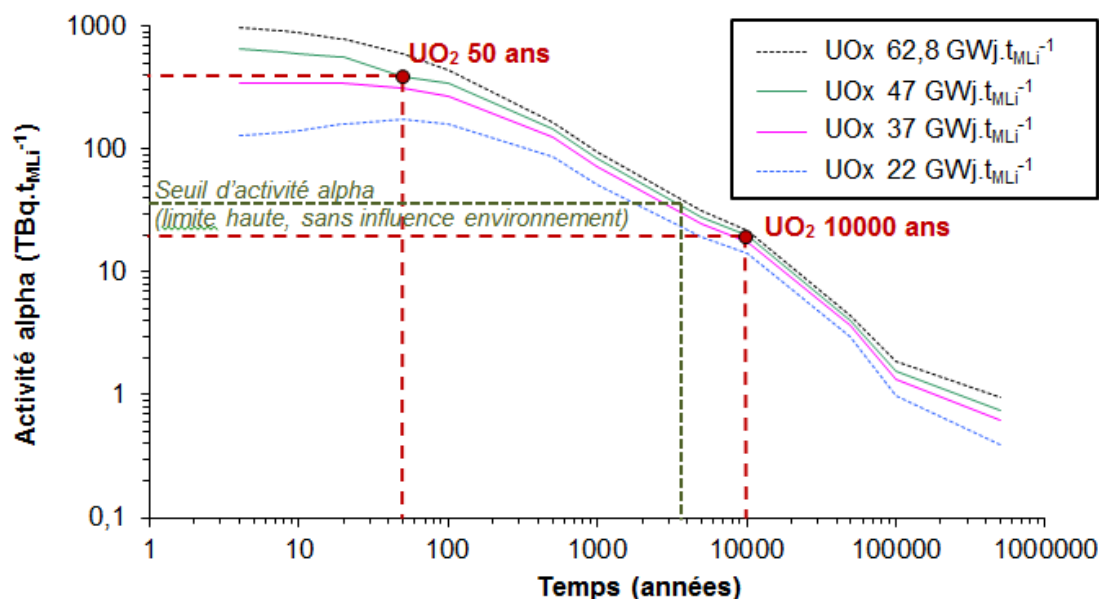


Figure II-2 : Evolution de l'activité alpha au cours du temps pour différents types de combustibles  $\text{UOx}$ . Les activités alpha des  $\text{UO}_2$  50 ans et des  $\text{UO}_2$  10000 ans utilisés dans les expériences de cette thèse sont reportées sur le graphique.

Dans de précédentes études [8], il a été observé un seuil d'activité alpha (entre  $3,5$  et  $33 \text{ MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$ ) à partir duquel il existe un basculement en termes de mécanisme de dissolution : passage de la dissolution oxydante sous radiolyse au contrôle par la solubilité d'une phase à base de  $\text{U(IV)}$ . Les temps 50 ans et 10000 ans ont été choisis car les activités alpha associées se situent de part et d'autre de la limite haute de ce seuil d'activité alpha (Figure II-2). De plus, dans le concept du stockage géologique français, l'eau est susceptible d'arriver au contact du combustible après 4000 ans [1]. Le lot 50 ans, qui présente une activité alpha significative, permet d'exacerber les phénomènes et en particulier la dissolution oxydante. Une fois la dissolution oxydante quantifiée, il sera plus facile d'étudier l'influence de l'environnement et des espèces électro-actives. Le lot 10000 ans est en revanche plus pertinent vis-à-vis des concepts et mécanismes relatifs à un stockage géologique.

Les différents lots de pastilles de  $\text{UO}_2$  ont été fabriqués en 2002 conjointement sur les sites CEA de Marcoule et Cadarache. La fabrication des lots de  $\text{UO}_2$  avait pour double objectif de doper la matrice  $\text{UO}_2$  en deux éléments :

- en plutonium pour fixer l'activité alpha des échantillons ;
- en strontium pour inclure un traceur de l'altération dans la matrice  $\text{UO}_2$ . L'uranium n'est pas toujours traceur de l'altération de  $\text{UO}_2$  puisqu'il peut re-précipiter dans certaines conditions. L'inclusion d'un traceur de l'altération tel que Sr dans la matrice  $\text{UO}_2$  permettrait alors d'estimer une vitesse de dissolution de la matrice  $\text{UO}_2$  même en cas de précipitation secondaire de l'uranium.

Dans le cas du strontium, pour que celui-ci soit traceur de l'altération il faut :

- qu'il présente une limite de solubilité élevée par rapport à celle de la matrice  $\text{UO}_2$  (qui est faible en milieu réducteur) ;
- qu'il soit soluble dans la matrice  $\text{UO}_2$  et réparti de manière homogène ;
- qu'il soit très soluble en solution, ne se sorbe pas et ne re-précipite pas.

La technique d'élaboration consistait en un mélange et frittage de poudres d'oxydes (voie sèche) dont les différentes étapes sont récapitulées sur la Figure II-3. La préparation des poudres, leur mélange et leur broyage ont été réalisées à Marcoule au sein du Laboratoire d'Elaboration des Matériaux Actifs sur l'installation Atalante.

Le mélange est composé de cinq poudres différentes :

- une poudre de  $\text{UO}_2$  appauvri (0,21 % de  $^{235}\text{U}$ ) ;
- une poudre de  $\text{SrO}$  ;
- trois poudres de  $\text{PuO}_2$  : une enrichie en  $^{238}\text{Pu}$ , une seconde enrichie en  $^{239}\text{Pu}$ , et une dernière d'isotopie mixte  $^{239/240}\text{Pu}$ .

Quel que soit le lot, la quantité totale de Pu est de 0,22 %mass. et le dopage en Sr de 0,1 %mass.

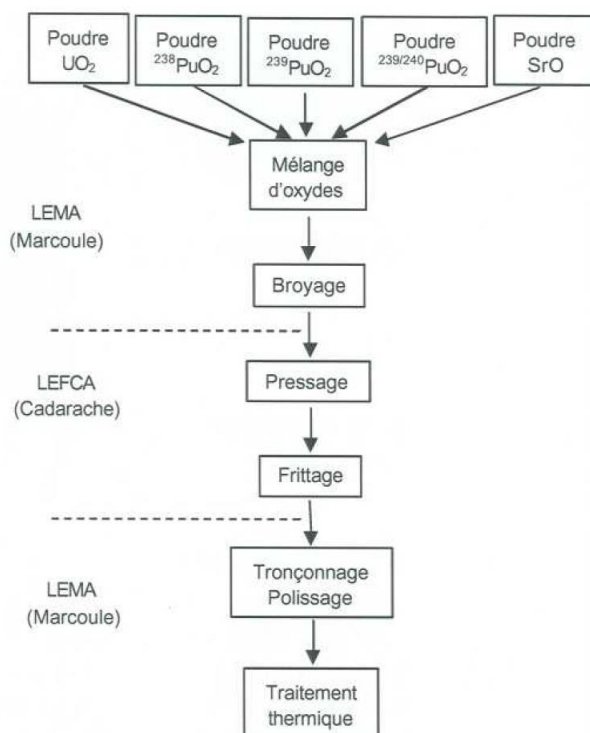


Figure II-3 : Etapes de fabrication des pastilles de  $\text{UO}_2$  dopées en Pu et en Sr [2].

Les étapes de pressage et de frittage se sont déroulées à Cadarache dans le Laboratoire des Technologies d'Elaboration des Combustibles (LEFCA). Les conditions de frittage ont été fixées à une température de 1700°C et une atmosphère H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 2%. Elles ont été définies de façon à favoriser les mécanismes de diffusion des espèces Pu et Sr dans la matrice UO<sub>2</sub>.

Sous ces conditions le potentiel d'oxygène est d'environ - 415 kJ.mol<sup>-1</sup> ce qui place les conditions d'élaboration dans le domaine de sur-stœchiométrie de UO<sub>2</sub> et favorise donc l'obtention d'un matériau parfaitement homogène.

Les conditions d'élaboration choisies étaient donc théoriquement favorables à la diffusion de Sr dans UO<sub>2</sub>. Malheureusement, les résultats de spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) réalisés dans une thèse précédente [2] ont révélé que le strontium était réparti préférentiellement aux joints de grains (Figure II-4). Le strontium ne pourra donc pas être utilisé comme traceur de la dissolution oxydante de la matrice UO<sub>2</sub> par la suite. Il faut cependant rappeler que le relâchement du strontium semble néanmoins dépendre de l'ampleur des conditions oxydantes car les mécanismes d'oxydation/dissolution se produisent préférentiellement aux joints de grains, mais sans que Sr puisse être utilisé comme un réel traceur de la dissolution des grains de UO<sub>2</sub>. L'optimisation de l'élaboration de nouveaux lots de UO<sub>2</sub> n'a pas été abordée dans le cadre de cette thèse. Les pistes relatives à l'élaboration de précurseurs (voie sol-gel) ou à l'optimisation des conditions de recuit (diffusion des joints de grains vers les grains) restent à instruire à l'avenir.

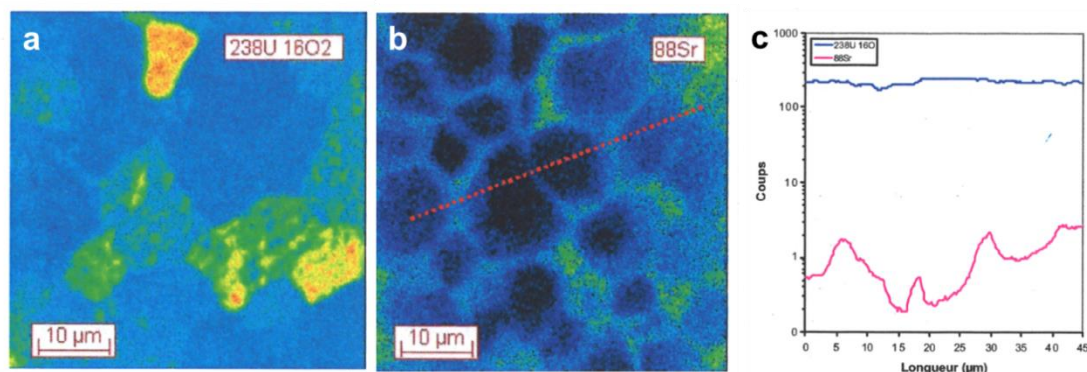


Figure II-4 : Analyses SIMS d'un échantillon de UO<sub>2</sub> dopé Pu/Sr : a) signal de <sup>238</sup>U<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, b) signal de <sup>88</sup>Sr, et c) comparaison des signaux de <sup>238</sup>U<sup>16</sup>O<sub>2</sub> et <sup>88</sup>Sr le long de la ligne rouge en pointillés sur l'image b [2].

### 1.1.3. Caractéristiques finales des pastilles de UO<sub>2</sub> dopées Pu

A l'issue de leur fabrication, les pastilles de UO<sub>2</sub> présentent un diamètre de 8 mm et une épaisseur de 2 mm (Figure II-5a). Elles sont polies sur une face facilement repérable par sa brillance. A l'échelle microscopique, leur structure est homogène et formée de grains de UO<sub>2</sub> de forme polygonale de 5 à 15 μm (Figure II-5b) semblables à ceux de la zone de cœur d'un combustible UOx irradié [3]. La porosité est très faible et semble se concentrer essentiellement aux joints de grains.

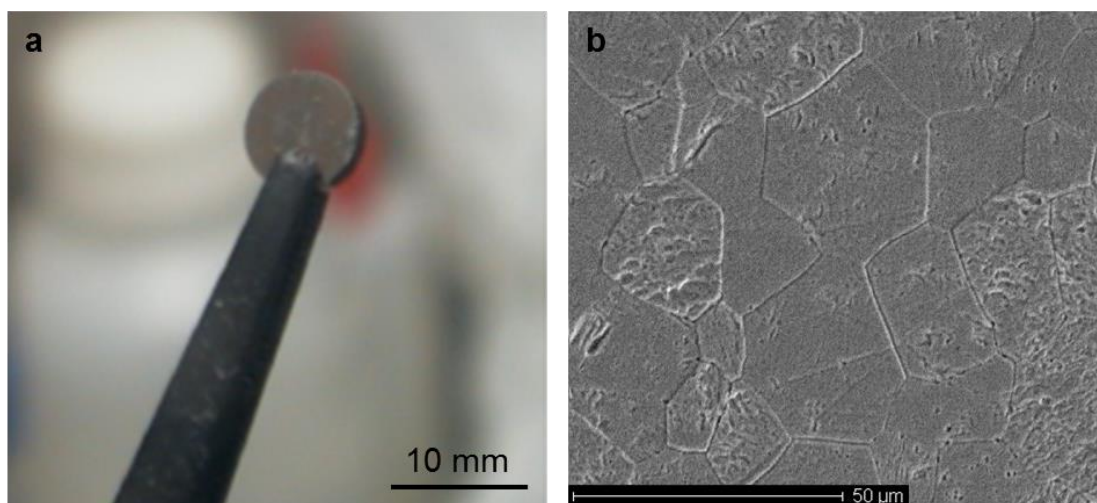


Figure II-5 : Structure macroscopique et microscopique des pastilles de  $\text{UO}_2$  dopées Pu : a) photographie d'une pastille de  $\text{UO}_2$  dopée Pu, b) micrographie au microscope électronique à balayage d'une pastille de  $\text{UO}_2$  dopée Pu (lot 10000 ans).

Tableau II-1: Activité alpha et composition en uranium et plutonium de la matrice pour les pastilles de  $\text{UO}_2$  50 ans,  $\text{UO}_2$  10000 ans et  $\text{UO}_2$  réf (en 2006). Le strontium n'est pas pris en compte car il est réparti préférentiellement aux joints de grains.

Type de $\text{UO}_2$	Activité alpha ( $\text{MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$ )	Composition (% massique)							
		$\text{U}_{\text{tot}}$	$^{235}\text{U}$	$\text{Pu}_{\text{tot}}$	$^{238}\text{Pu}$	$^{239}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}$	$^{242}\text{Pu}$
50 ans	385	87,83	0,184	0,218	0,060	0,107	0,044	0,002	0,005
10000 ans	18	87,83	0,184	0,218	0,001	0,143	0,064	0,003	0,007
réf	0,01	88,15	0,185	-	-	-	-	-	-

Tableau II-2 : Activités, puissances thermiques et débits de dose alpha, beta et gamma des  $\text{UO}_2$  50 ans et  $\text{UO}_2$  10000 ans (en 2013).

		Activité ( $\text{Bq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$ )	Puissance thermique ( $\text{W.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$ )	Débit de dose dans le solide ( $\text{Gy.h}^{-1}$ )
$\text{UO}_2$ 50 ans	$\alpha$	$3,7 \cdot 10^8$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	1188
	$\beta$		$4,6 \cdot 10^{-8}$	0,166
	$\gamma$	$5,4 \cdot 10^7$	$2,4 \cdot 10^{-9}$	0,009
$\text{UO}_2$ 10000 ans	$\alpha$	$1,6 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	50,4
	$\beta$		$6,9 \cdot 10^{-8}$	0,248
	$\gamma$	$8,2 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	0,009

La composition isotopique des pastilles de  $\text{UO}_2$  dopées Pu varie selon le lot considéré. La quantité totale en U et Pu est la même pour  $\text{UO}_2$  50 ans et  $\text{UO}_2$  10000 ans, mais la composition isotopique du Pu change en fonction de l'activité souhaitée. Les compositions chimiques des lots de  $\text{UO}_2$  50 ans et  $\text{UO}_2$  10000 ans, ainsi que du lot  $\text{UO}_2$  réf sont données dans le Tableau II-1. Les activités, les



puissances thermiques et les débits de dose alpha, beta et gamma sont également fournis dans le Tableau II-2.

## 1.2. Combustible MOx MIMAS non irradié : MOx 7%

Le second type de matériau étudié est un combustible MOx réel provenant directement de l'usine de fabrication des combustibles MOx (usine MELOX) sans passage en réacteur nucléaire. Il s'agit de pastilles de combustible MOx MIMAS (du nom du procédé de fabrication) non irradiées en réacteur et contenant en moyenne 7,48 % de  $\text{PuO}_2$ . Ce matériau sera nommé MOx 7% dans ce manuscrit. Sa fabrication et ses caractéristiques sont détaillées ci-après.

### 1.2.1. Fabrication du combustible MOx

Le combustible MOx utilisé dans cette thèse est fabriqué selon le procédé MIMAS (Micronization of a MASTer blend) (Figure II-6) suite au retraitement des combustibles UOx irradiés. Ce procédé consiste à mélanger deux poudres d'oxydes :

- une poudre de  $\text{UO}_2$  appauvri issu de la fabrication des combustibles UOx,
- une poudre de  $\text{PuO}_2$  issu du retraitement des combustibles UOx irradiés.

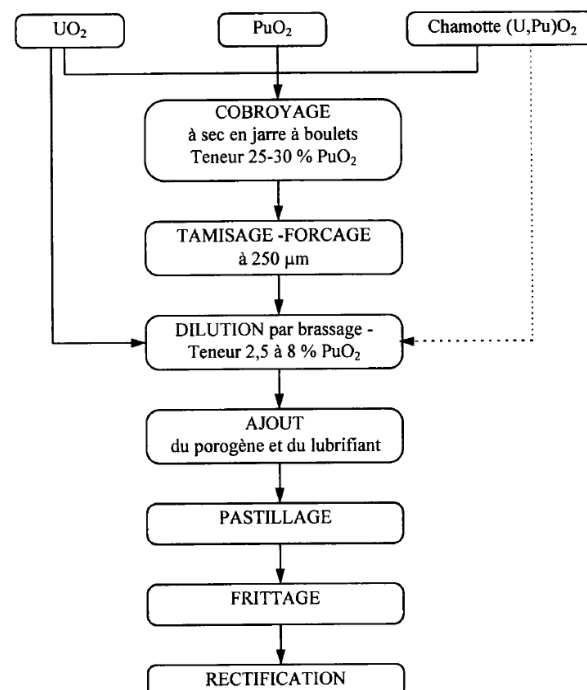


Figure II-6 : Organigramme du procédé de fabrication du combustible MOx MIMAS [4].

Les deux poudres sont simultanément broyées à sec dans un broyeur à boulets, avec des teneurs massiques en  $\text{PuO}_2$  comprises entre 25 et 30 %. Après tamisage, le mélange de poudres est dilué par brassage en mélangeur à socs avec de la poudre de  $\text{UO}_2$  afin que la teneur en  $\text{PuO}_2$  atteigne la valeur souhaitée de 7,48 %mass. Des rebuts de fabrication de poudres ou de  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  fritté peuvent également être recyclés et entrer dans la fabrication du  $\text{MOx}$  sous forme de chamotte. La chamotte, qui peut être auparavant broyée en jarre à boulets, est introduite lors du broyage ou de la dilution et peut atteindre une concentration massique de 5 % dans le mélange de dilution.

Le reste du processus est identique à la fabrication des pastilles de  $\text{UO}_2$  dopées Pu ou des pastilles d'un combustible  $\text{UOx}$  réel. Les pastilles de  $\text{MOx}$  7% sont d'abord mises en forme, puis frittées et finalement corrigées pour atteindre 15 mm de hauteur et 8,2 mm de diamètre.

### 1.2.2. Caractéristiques des pastilles de $\text{MOx}$ 7% utilisées

Macroscopiquement, les pastilles de  $\text{MOx}$  MIMAS ressemblent fortement aux pastilles de  $\text{UO}_2$  dopées Pu décrites précédemment (Figure II-5a). Leurs dimensions sont identiques (hauteur = 2 mm, diamètre = 8 mm), ce qui permettra une comparaison des résultats entre ces deux types d'échantillons.

En revanche, le procédé de fabrication du  $\text{MOx}$  par mélange de deux poudres lui confère une microstructure hétérogène contenant des amas enrichis en Pu (Figure I-3). En effet, thermodynamiquement la solution solide  $(\text{U}_{1-x},\text{Pu}_x)\text{O}_2$  peut se former ; en revanche sa cinétique de formation est trop lente pour qu'elle se forme complètement. La microstructure du combustible  $\text{MOx}$  MIMAS présente ainsi trois différentes phases :

- la matrice composée de grains de  $\text{UO}_2$  de forme polygonale d'une dizaine de microns contenant seulement 2,7 % de Pu ;
- les amas enrichis en plutonium d'une taille de plusieurs dizaines à une centaine de microns et contenant 20,2 % de Pu ;
- la phase d'enrobage contenant une quantité de Pu intermédiaire d'environ 7,3 %. La phase d'enrobage est observée lorsque le lot de poudre de  $\text{UO}_2$  appauvri est obtenu par atomisation-séchage d'une suspension de diuranate d'ammonium qui est la référence pour la fabrication de combustible  $\text{MOx}$  (dit ADU ou TU2) à l'usine Melox.

Ces différentes phases ne sont pas présentes en mêmes quantités dans le combustible. En effet, les fractions surfaciques de la matrice et de la phase d'enrobage sont de 46,7 % et 42,2 % respectivement, tandis qu'elle est de seulement 11,1 % pour les amas enrichis en Pu. Ainsi, la matrice contient environ 15 % du Pu total, la phase d'enrobage 45% du Pu total, et les amas enrichis en plutonium 40 % du Pu total.



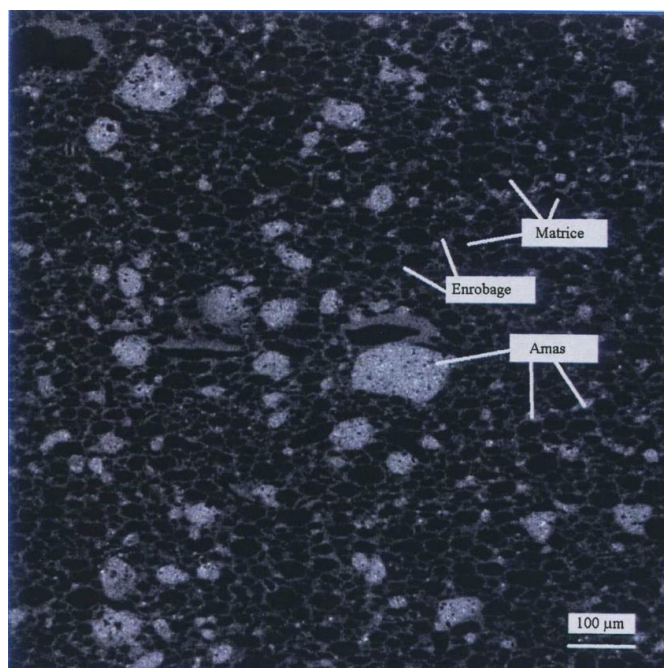


Figure II-7 : Microstructure d'un MOx MIMAS (microsonde électronique) [4]. Amas : contiennent 20,2% de Pu soit environ 40% du Pu total. Enrobage : contient 7,3% de Pu soit environ 45% du Pu total. Matrice : contient 2,7% de Pu soit environ 15% du Pu total.

Les pastilles de MOx 7% sont composées de 92,52 %mass. de  $\text{UO}_2$  et 7,48 %mass. de  $\text{PuO}_2$ . Leur composition isotopique moyenne après fabrication et aux échéances des expériences est donnée dans le Tableau II-3. Elle a été recalculée pour l'année des expériences à l'aide du logiciel Caldera (Calcul de Décroissance Radioactive) développé par le CEA [39] [40]. Ceci permet de prendre en compte l'évolution de la composition chimique des pastilles au cours du temps due aux phénomènes de décroissance radioactive.

Tableau II-3 : Composition des pastilles de MOx 7% (en 2013).

Elément	Fractions massiques dans l'oxyde (en 2013)
U	$8,145.10^{-1}$
$^{238}\text{U}$	$8,124.10^{-1}$
$^{235}\text{U}$	$2,057.10^{-3}$
Pu	$6,263.10^{-2}$
$^{238}\text{Pu}$	$1,024.10^{-3}$
$^{239}\text{Pu}$	$3,830.10^{-2}$
$^{240}\text{Pu}$	$1,681.10^{-2}$
$^{241}\text{Pu}$	$2,401.10^{-3}$
$^{242}\text{Pu}$	$4,086.10^{-3}$
$^{241}\text{Am}$	$3,176.10^{-3}$

Tableau II-4 : Activités, puissances thermiques et débits de dose alpha, beta et gamma des pastilles de MOx 7% (en 2013).

	Activité (Bq.g <sub>UO<sub>2</sub></sub> <sup>-1</sup> )	Puissance thermique (W.g <sub>UO<sub>2</sub></sub> <sup>-1</sup> )	Débit de dose dans le solide (Gy.h <sup>-1</sup> )
α	1,3.10 <sup>9</sup>	1,1x10 <sup>-3</sup>	3960
β		7,6x10 <sup>-6</sup>	27,36
γ	9,1.10 <sup>9</sup>	7,4x10 <sup>-9</sup>	0,03

Les activités, les puissances thermiques et les débits de dose alpha, beta et gamma du MOx 7% sont reportées dans le Tableau II-4. Les activités et les puissances thermiques ont été calculées à l'aide du code Caldera. Les débits de dose sont calculés à partir des puissances thermiques sachant que  $1 \text{ W} = 1 \text{ J.s}^{-1}$  et  $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J.kg}^{-1}$ .

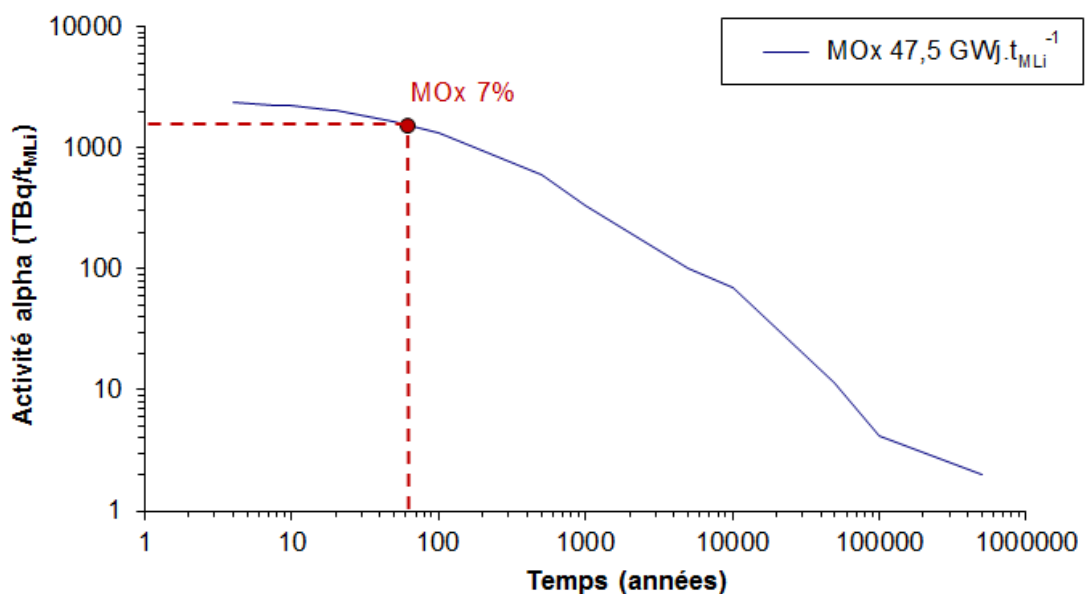


Figure II-8 : Evolution de l'activité alpha au cours du temps d'un combustible MOx irradié. L'activité alpha du MOx 7% utilisé dans cette étude est reportée sur le graphique.

La Figure II-8 présente l'évolution de l'activité alpha au cours du temps d'un combustible MOx irradié à 47 GWj.t<sup>-1</sup>. L'activité alpha du MOx 7% positionnée sur cette courbe montre que celui-ci présente la même activité alpha qu'un combustible MOx irradié à 47 GWj.t<sup>-1</sup> après environ 60 ans de décroissance radioactive, de façon similaire à UO<sub>2</sub> 50 ans représentant un combustible UOx après 50 ans de décroissance radioactive. Contrairement aux lots de UO<sub>2</sub>, nous ne disposons pas d'échantillon de combustible MOx non irradié en réacteur ayant une activité alpha comparable à celle d'un MOx irradié ayant refroidi pendant 10000 ans. L'activité

alpha du MOx 7% disponible reste élevée mais permettra d'étudier la dissolution oxydante dans des conditions où celle-ci est exacerbée et de mieux évaluer l'impact des conditions environnementales dans un second temps.

### 1.3. Combustible MOx MIMAS irradié : MOx 47

Le dernier type de matériau utilisé dans cette étude est un combustible MOx MIMAS irradié en réacteur nucléaire. Il se présente initialement sous la forme de tronçons de combustible gainé (Zr) de quelques centimètres de hauteur (Figure II-9). Les tronçons de combustible utilisés sont tous issus du même crayon de combustible industriel MOx MIMAS (noté EA13) exploité en réacteur EDF. Ce crayon a été irradié pendant 4 cycles dans le réacteur Dampierre 2 avec un taux de combustion de  $48,8 \text{ GWj.t}_{\text{MLi}}^{-1}$ , et a ensuite été entreposé pendant 21 mois en piscine de refroidissement. Il sera appelé MOx 47 dans la suite de ce manuscrit.

La microstructure du combustible MOx 47 est hétérogène comme celle des pastilles de MOx 7% décrites précédemment puisqu'il s'agit également d'un combustible MOx de type MIMAS. Les amas de Pu sont cette fois-ci repérables au microscope électronique à balayage car ils ont été restructurés au cours de l'irradiation en réacteur (Figure II-10). En effet, suite à l'irradiation, on observe dans les amas enrichis en Pu une division des grains initiaux en sous-grains associée à une augmentation de la porosité. Cette restructuration des amas est causée par un taux de combustion localement plus élevé dû à leur forte teneur en Pu. Cette microstructure est très semblable à la zone de rim observée en périphérie des pastilles de combustible UOx après irradiation pour les hauts taux de combustion [3] [41].

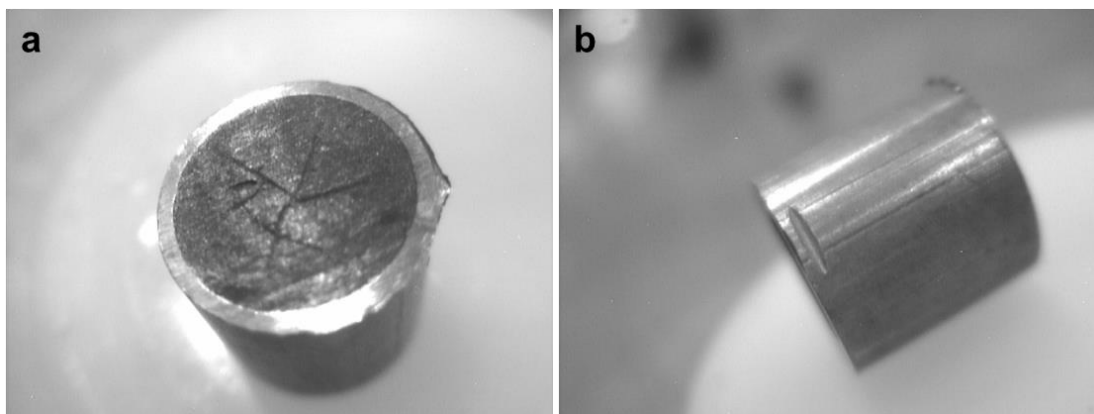


Figure II-9 : Tronçon de combustible MOx 47 gainé : a) vue de dessus et b) de profil.

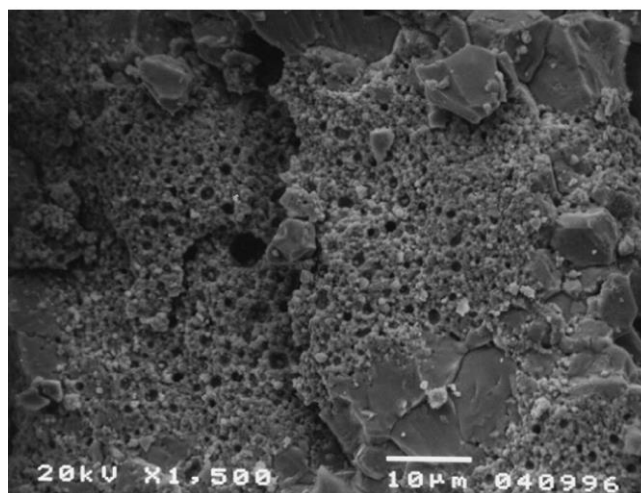


Figure II-10 : Observation au MEB de la microstructure d'un combustible MOx MIMAS irradié avec un taux de combustion de  $47 \text{ GWj.t}_{\text{MLI}}^{-1}$  [3].

L'inventaire en radioéléments du combustible MOx MIMAS après irradiation a été calculé à l'aide du code César développé par le CEA [42]. Les fractions massiques des éléments pertinents au regard de cette étude sont données dans le Tableau II-5. Cette composition est calculée pour le combustible MOx en sortie de réacteur cependant, les phénomènes de décroissance radioactive font évoluer cette composition au cours du temps. Elle doit donc être recalculée au moment de l'utilisation du combustible pour les expériences plusieurs années après sa sortie de réacteur. Ce calcul a été réalisé avec le logiciel Caldera développé par le CEA [39] [40]. La composition du combustible calculée pour l'année 2013, c'est-à-dire l'année de réalisation des expériences, est reportée dans le Tableau II-5.

Le Tableau II-6 rassemble les activités, les puissances thermiques et les débits de dose alpha, beta et gamma du combustible MOx 47 (pour l'année 2013). Les activités et les puissances thermiques ont été calculées à l'aide du code Caldera. Les débits de dose sont calculés à partir des puissances thermiques sachant que  $1 \text{ W} = 1 \text{ J.s}^{-1}$  et  $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J.kg}^{-1}$ .

Tableau II-5 : Composition du combustible MOx 47 après irradiation calculée avec le code César, et lors des expériences réalisées en 2013 calculée avec le code Caldéra.

Eléments	Fractions massiques dans l'oxyde	
	Après irradiation Code César	En 2013 (année des expériences) Code Caldéra
U	0,80108764	$8,342.10^{-1}$
<sup>235</sup> U	-	$3,772.10^{-6}$
<sup>238</sup> U	-	$8,341.10^{-1}$
Pu	0,03654939	$3,591.10^{-2}$
<sup>236</sup> Pu	$1,2275.10^{-10}$	$1,124.10^{-11}$
<sup>237</sup> Pu	$7,7499.10^{-24}$	0
<sup>238</sup> Pu	0,00143252	$1,378.10^{-3}$
<sup>239</sup> Pu	0,01296668	$1,350.10^{-2}$
<sup>240</sup> Pu	0,01221865	$1,292.10^{-2}$
<sup>241</sup> Pu	0,00560512	$3,606.10^{-3}$
<sup>242</sup> Pu	0,0043259	$4,504.10^{-3}$
<sup>243</sup> Pu	$6,7506.10^{-18}$	0
<sup>244</sup> Pu	$5,1743.10^{-7}$	$5,388.10^{-7}$
<sup>241</sup> Am	0,00232841	$4,596.10^{-3}$
<sup>244</sup> Cm	0,00065745	$4,669.10^{-4}$
Cs	0,00377815	$1,138.10^{-3}$
<sup>134</sup> Cs	$2,691.10^{-5}$	$9,718.10^{-7}$
<sup>137</sup> Cs	0,00137363	$1,137.10^{-3}$
Eu	0,00027079	$2,232.10^{-5}$
<sup>154</sup> Eu	$4,1783.10^{-5}$	$1,979.10^{-5}$
<sup>155</sup> Eu	$9,8292.10^{-6}$	$2,530.10^{-6}$
Sr	0,00049493	$4,528.10^{-4}$
<sup>86</sup> Sr	$1,9728.10^{-7}$	$2,054.10^{-7}$
<sup>88</sup> Sr	0,00021135	$2,201.10^{-4}$
<sup>89</sup> Sr	$2,0582.10^{-16}$	0
<sup>90</sup> Sr	0,00028339	$2,326.10^{-4}$

Tableau II-6 : Activités, puissances thermiques et débits de dose alpha, beta et gamme du combustible MOx 47 (en 2013).

	Activité (Bq.g <sub>UO2</sub> <sup>-1</sup> )	Puissance thermique (W.g <sub>UO2</sub> <sup>-1</sup> )	Débit de dose dans le solide (Gy.h <sup>-1</sup> )
α	$3,0.10^9$	$2,7.10^{-3}$	9892
β	$2,4.10^{10}$	$3,7 \times 10^{-4}$	1333
γ		$3,9 \times 10^{-4}$	1418

## 2. LES EXPERIENCES DE LIXIVIATION

Dans le but d'étudier l'altération du combustible en conditions de stockage, le comportement sous eau et en conditions environnementales des matériaux précédemment présentés a été évalué à l'aide d'expériences de lixiviations. Cette partie présente d'abord les moyens mis en œuvre liés à l'utilisation de matériaux radioactifs, puis le matériel et les protocoles de lixiviation de ces matériaux.

### 2.1. Spécificités du travail en laboratoire de haute activité

L'utilisation des matériaux radioactifs décrits précédemment implique des mesures particulières afin de se protéger de la contamination et de l'irradiation. Ainsi, toutes les expériences réalisées dans le cadre de cette thèse ont été menées sur l'Installation Nucléaire de Base (INB) Atalante du CEA Marcoule, au sein de l'unité Déchets de Haute Activité (DHA) exploitée par le Laboratoire d'étude des Matériaux et Procédés Actifs (LMPA). Cette unité est composée d'un laboratoire d'analyses des liquides (L30), d'un laboratoire de caractérisation des solides (L29) et de deux chaînes blindées (C18 et C19).

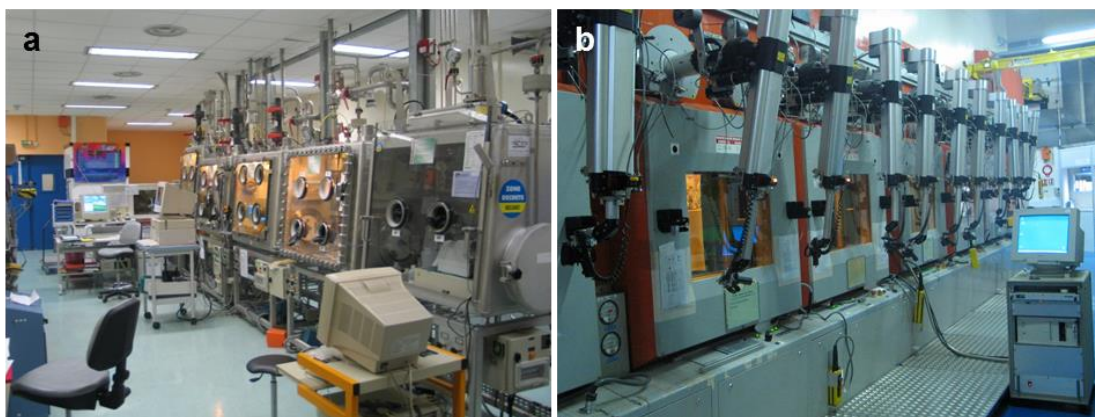


Figure II-11 : Unité DHA de l'installation nucléaire Atalante : a) boîtes à gants du laboratoire L30 et b) cellules blindées de la chaîne C19.

Selon l'activité des échantillons, les expériences ont été réalisées dans différents environnements : boîte à gants ou chaîne blindée.

Les échantillons de  $\text{UO}_2$  50 ans,  $\text{UO}_2$  10000 ans,  $\text{UO}_2$  réf et  $\text{MOx}$  7% présentent principalement un risque de contamination et d'irradiation alpha. Ils ont donc pu être manipulés dans les boîtes à gants du laboratoire L30 (Figure II-11a).

L'utilisation de combustible irradié  $\text{MOx}$  47 engendre un risque d'irradiation beta/gamma supplémentaire. La manipulation de ce type d'échantillon a donc été réalisée dans les caissons blindés de la chaîne C19 (Figure II-11b). Ces cellules sont composées de murs en béton de 80 cm d'épaisseur et de hublots d'observation constitués de verre au plomb et d'une lame d'eau en leur milieu pour protéger



l'utilisateur de l'irradiation. La manipulation à l'intérieur du caisson est réalisée à l'aide de bras télémanipulateurs contrôlés depuis l'extérieur de la cellule.

## 2.2. Matrice expérimentale

Pour étudier l'altération du combustible nucléaire en conditions de stockage géologique, chaque matériau décrit dans la première partie de ce chapitre (UO<sub>2</sub> 50 ans, UO<sub>2</sub> 10000 ans, UO<sub>2</sub> réf, MOx 7%, MOx 47) a été soumis à des lixiviations de longue durée en conditions environnementales.

La démarche expérimentale choisie a consisté à complexifier progressivement le milieu de lixiviation de façon à mettre en évidence les effets de chaque paramètre étudié. Ainsi, les lixiviations ont été menées en eau carbonatée, puis en eau synthétique du COx, et finalement en eau synthétique du COx en présence de fer.

L'eau carbonatée permet tout d'abord de suivre correctement l'altération du combustible grâce à la forte complexation de l'ion uranyle par les ions carbonatés qui limite l'adsorption et la précipitation secondaire de l'uranium relâché par la dissolution oxydante. L'eau carbonatée constitue également une première étape vers les eaux environnementales qui contiennent généralement des ions carbonatés, les meilleurs complexants de l'uranium, à des teneurs non négligeables (de l'ordre de 10<sup>-3</sup> M). Concernant les UO<sub>2</sub> 50 ans, UO<sub>2</sub> 10000 ans et UO<sub>2</sub> réf, des lixiviations en eau carbonatée ont été réalisées lors d'une thèse précédente [2] et ne sont pas réitérées ici. Seuls les MOx 7% ont été soumis à des lixiviations en eau carbonatée sous atmosphère air ou argon afin d'acquérir des données de base sur l'altération de ce matériau encore peu étudié.

Une eau de chimie plus complexe se rapprochant davantage de celle de l'eau porale du site de stockage français a ensuite été utilisée. Il s'agit d'une eau synthétique dont la composition est représentative de celle de l'eau porale du site de stockage géologique français dans le Callovo-Oxfordien : elle est appelée eau synthétique du COx. Chaque type de matériau a subi au moins une lixiviation dans ce milieu.

Finalement, l'influence d'espèces comme le fer a été étudié dans l'eau synthétique du COx. Le fer est une espèce électro-active forte et un effet sur les espèces sensibles à l'oxydo-réduction (par exemple U, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, etc.) est donc attendu. Dans le cas du stockage géologique, le fer peut provenir soit de la corrosion du conteneur de stockage en acier, soit de la roche hôte (contenant 2 à 3 % de pyrite [1]). Dans les expériences de lixiviation de cette thèse, il a été introduit dans l'eau synthétique du COx sous la forme d'une lame de fer métallique pure pré-corrodée pour simuler le conteneur de stockage en acier. Hormis l'échantillon UO<sub>2</sub> réf, tous les autres matériaux ont été soumis à une lixiviation dans ce système.

Notons également que toutes les expériences (sauf exception) ont été menées en milieu anoxique (O<sub>2</sub> < 1 ppm), comme dans le cas du stockage géologique, sous une atmosphère Ar/CO<sub>2</sub> 3000 ppm. La pression partielle de CO<sub>2</sub> sert à équilibrer les couples acido-basiques HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> pouvant jouer sur le pH de la

solution. Ainsi, avant expérience, le pH se stabilise vers 7,1-7,2 ce qui correspond au pH attendu de l'eau synthétique du COx.

Le Tableau II-7 et le Tableau II-8 répertorient les expériences de lixiviation réalisées dans le cadre de cette thèse. Pour chaque lixiviation effectuée, le matériau lixivié, les conditions et la durée de la lixiviation et le nom de l'expérience sont donnés. Pour faciliter la lecture, les expériences ont été classées par matériau et séparées en deux tableaux : le Tableau II-7 pour les échantillons de type UO<sub>2</sub> (UO<sub>2</sub> 50 ans, UO<sub>2</sub> 10000 ans et UO<sub>2</sub> réf), et le Tableau II-8 pour les échantillons de type combustible MOx MIMAS (MOx 7% et MOx 47).

Tableau II-7 : Matrice expérimentale des échantillons de type UO<sub>2</sub>.

Matériau	Solution + autre produit en présence	Atmosphère	Durée	Référence expérience
UO <sub>2</sub> référence	eau du COx	Ar/CO <sub>2</sub> 3000 ppm	1008 j	réf-COx
UO <sub>2</sub> 10000 ans	eau du COx	Ar/CO <sub>2</sub> 3000 ppm	580 j	10000-COx
	eau du COx + Fe <sup>0</sup>	Ar/CO <sub>2</sub> 3000 ppm	377 j	10000-COx-fer
UO <sub>2</sub> 50 ans	eau du COx	Ar/CO <sub>2</sub> 3000 ppm	436 j	50-COx-1
	eau du COx	Ar/CO <sub>2</sub> 3000 ppm	331 j	50-COx-2
	eau du COx	Ar/CO <sub>2</sub> 3000 ppm	952 j	50-COx-3
	eau du COx + Fe <sup>0</sup>	Ar/CO <sub>2</sub> 3000 ppm	525 j	50-COx-fer
-	eau du COx + Fe <sup>0</sup>	Ar/CO <sub>2</sub> 3000 ppm	517 j	COx-fer

Tableau II-8 : Matrice expérimentale des échantillons de type combustible MOx MIMAS.

Matériau	Solution + autre produit en présence	Atmosphère	Durée	Référence expérience
MOx 7%	NaHCO <sub>3</sub> 10 <sup>-2</sup> M	air	146 j	MOx7-EC-1
	NaHCO <sub>3</sub> 10 <sup>-2</sup> M	argon	363 j	MOx7-EC-2
	eau du COx	Ar/CO <sub>2</sub> 3000 ppm	222 j	MOx7-COx
	eau du COx + Fe <sup>0</sup>	Ar/CO <sub>2</sub> 3000 ppm	278 j	MOx7-COx-fer
MOx 47	eau du COx	Ar/CO <sub>2</sub> 3000 ppm	393 j	MOx47-COx
	eau du COx + Fe <sup>0</sup>	Ar/CO <sub>2</sub> 3000 ppm	386 j	MOx47-COx-fer

## 2.3. Préparation des milieux d'études

### 2.3.1. Eau carbonatée

La concentration typique en ions carbonatés dans les eaux environnementales est de l'ordre de 10<sup>-3</sup> M. Cette teneur en carbonates a donc été choisie pour les expériences



de lixiviation de  $\text{UO}_2$  en eau carbonatée réalisées dans la thèse précédente de Muzeau [2].

Dans la présente thèse, les lixiviations en eau carbonatée ont été réalisées sur le MOx 7% uniquement. L'activité de ce matériau étant plus élevée que celles des  $\text{UO}_2$  utilisés dans la thèse de Muzeau [2], de plus forts relâchements en uranium sont attendus par dissolution oxydante lors des expériences de lixiviation. La concentration en ions carbonatés a donc été augmentée pour éviter le plus possible toute sorption ou précipitation secondaire d'uranium afin d'obtenir des vitesses de dissolution du MOx 7%. La concentration en  $\text{HCO}_3^-$  dans l'eau carbonatée destinées aux lixiviations du MOx 7% a donc été fixée à la valeur plus élevée de  $10^{-2}$  M.

Les solutions carbonatées utilisées sont obtenues par dissolution de poudre de  $\text{NaHCO}_3$  (VWR AnalaR NORMAPUR) dans de l'eau ultra-pure (MilliQ). Les masses de poudre et d'eau sont adaptées en fonction de la concentration en  $\text{HCO}_3^-$  attendue.

### 2.3.2. Eau synthétique du COx

Une eau synthétique du Callovo-Oxfordien représentative de l'eau porale du site de stockage français de Meuse/Haute-Marne retenu par l'ANDRA est utilisée pour les lixiviations. Sa composition a été calculée par le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) et approuvée par l'ANDRA sur la base d'analyses d'échantillons provenant du site de Meuse/Haute-Marne et de forages régionaux de l'ANDRA [43] [44] [45]. Les teneurs attendues en cations et anions dans l'eau synthétique du COx sont données dans le Tableau II-9 et sa procédure de fabrication est décrite ci-après.

Tableau II-9 : Composition attendue de l'eau synthétique du Callovo-Oxfordien à 25°C.

	[Na <sup>+</sup> ]	[K <sup>+</sup> ]	[Ca <sup>2+</sup> ]	[Mg <sup>2+</sup> ]	[Sr <sup>2+</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[Si]
mg.L <sup>-1</sup>	993	39,1	341	131	17,5	1454	1412	146	5,62
mol.L <sup>-1</sup>	0,0432	0,0010	0,0085	0,0054	0,0002	0,0410	0,0147	0,0024	0,0002

La préparation de l'eau synthétique du COx est réalisée à température ambiante (25°C) par dissolution de sels. Les masses des différents réactifs à peser pour la préparation de 1 L d'eau synthétique du COx sont présentées dans le Tableau II-10. Tous les réactifs, sauf le métasilicate ( $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), sont pesés individuellement et introduits au fur et à mesure dans un flacon en ajoutant de l'eau ultra-pure (MilliQ). Le flacon est ensuite rempli aux trois-quarts d'eau ultra-pure, fermé et agité régulièrement de façon manuelle jusqu'à dissolution complète des sels (environ 1 à 2 jours). Après dissolution complète des réactifs, le pH est mesuré (environ 8). La solution est ensuite mise sous bullage d'un mélange gazeux Ar 90% -  $\text{CO}_2$  10% ( $P = 0,5$  bar, débit vanne micrométrique 2/15) jusqu'à obtention d'un pH = 6,5 (environ 15 min). Une fois ce pH atteint, le métasilicate est pesé et introduit dans le

flacon. Le volume final est ajusté à l'eau ultra-pure par pesée. Le pH est mesuré (environ 7,5) et la solution est à nouveau dégazée par le même mélange Ar 90% - CO<sub>2</sub> 10% pendant environ 10 min jusqu'à l'obtention d'un pH proche de 6,5. La solution est finalement mise sous bullage Ar 100% (P = 0,5 bar, débit vanne micrométrique 2/15) jusqu'à l'obtention d'un pH 7,2 qui est le pH attendu de l'eau synthétique du COx. Lorsque le pH visé est atteint, la solution est transférée dans un flacon souple (afin de limiter la présence d'une phase gazeuse) et stockée à l'abri de la lumière jusqu'à son utilisation. Si nécessaire, un bullage peut être effectué avant utilisation pour restaurer le pH désiré.

*Tableau II-10 : Masse des réactifs entrant dans la fabrication de l'eau synthétique du Callovo-Oxfordien.*

Réactifs	Masse de chaque réactif pour 1 L de solution (g)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,0880
KCl	0,0775
CaCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	1,2497
Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Si•9H <sub>2</sub> O	0,0512
NaCl	0,6861
NaHCO <sub>3</sub>	0,1428
MgCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	1,0978
SrCl <sub>2</sub> •6 H <sub>2</sub> O	0,0560

### 2.3.3. Eau synthétique du COx en présence de fer

Afin de simuler le conteneur de stockage en acier et stabiliser les conditions redox dans le système, des lames de fer ont été introduites dans certaines expériences de lixiviation. Les lames de fer ont été achetées chez la société Goodfellow et présentent une pureté de 99,99 %. Leurs dimensions sont de 2,5 cm sur 2,5 cm et 125 µm d'épaisseur. Avant utilisation, toutes les lames de fer ont été rincées à l'éthanol et nettoyées aux ultrasons pendant 2 min.

Les lixiviations des combustibles en milieu eau du COx en présence de fer nécessitent au préalable une étape de pré-corrosion de la lame de fer seule dans l'eau synthétique du COx. Ceci vise à stabiliser le système avant introduction du combustible. Celui-ci sera ajouté dans le réacteur de lixiviation après environ 80 jours de pré-corrosion du fer.

Pour l'étape de pré-corrosion de la lame de fer dans l'eau du COx, l'eau synthétique du COx (décrite au paragraphe précédent) est introduite dans le réacteur avec un volume de 180 mL dans le cas des expériences sur pastilles, et 230 mL dans le cas des fragments de combustible irradié. Le réacteur est alors fermé et dégazé par bullage d'un mélange Ar/CO<sub>2</sub> 3000 ppm pendant 1h30. Il est ensuite ouvert pour

permettre l'introduction de la lame de fer, refermé et à nouveau dégazé pendant 2h30 avec le même mélange Ar/CO<sub>2</sub> 3000 ppm. A la fin du dégazage le réacteur est mis en pression à 3,5 bars. Grâce à cette surpression, des prélèvements seront réalisés régulièrement au cours de la lixiviation sans ouvrir le réacteur. A la fin de cette phase de pré-corrosion d'environ 80 jours, l'atmosphère gazeuse du réacteur est analysée par chromatographie. Le réacteur est alors ouvert pour permettre l'introduction du combustible et des mesures de Eh et de pH sont réalisées in-situ.

## **2.4. Préparation des matériaux avant lixiviation**

Avant leur introduction dans le réacteur de lixiviation, les trois matériaux étudiés (UO<sub>2</sub> dopé Pu, MOx 7% non irradié, MOx irradié) nécessitent certaines étapes de préparation visant à s'assurer de leur état initial.

### **2.4.1. Préparation des matériaux non irradiés en réacteur : pastilles de UO<sub>2</sub> et de MOx 7%**

Préalablement à leur lixiviation, les pastilles (UO<sub>2</sub> dopé Pu ou MOx 7%) sélectionnées pour les expériences ont subi un recuit dans le but d'éliminer la couche oxydée se formant à la surface des pastilles au contact de l'air et restaurer ainsi la stœchiométrie de (U<sub>1-x</sub>,Pu<sub>x</sub>)O<sub>2</sub>. En effet, si l'uranium au degré d'oxydation +VI est présent à la surface avant la lixiviation, il va générer un pic d'uranium en solution mais qui n'est pas dû à la dissolution oxydante sous radiolyse de l'eau et va donc perturber les résultats.

Le recuit des pastilles de UO<sub>2</sub> a été réalisé sous atmosphère Ar/H<sub>2</sub> 4% à 1100°C pendant 5 h dans le four du caisson blindé C19-503 de l'unité DHA (Atalante, CEA Marcoule).

Dans le cas des pastilles de MOx 7%, le recuit a été effectué dans le four en tungstène du Laboratoire d'Elaboration des Matériaux Actifs sur l'installation Atalante. Le recuit a été réalisé à 1000°C pendant 16 h sous atmosphère Ar/H<sub>2</sub> 5% et 20000 ppm H<sub>2</sub>O correspondant à un potentiel d'oxygène de -375 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Suite au recuit, les pastilles sont entreposées sous argon jusqu'à leur utilisation pour une expérience de lixiviation. Ce temps d'entreposage est minimisé le plus possible afin d'éviter une ré-oxydation de la surface des pastilles à cause de traces de O<sub>2</sub>(g) ou de la radiolyse de traces de H<sub>2</sub>O pouvant rester dans l'atmosphère malgré la purge d'argon.

Juste avant leur introduction dans le réacteur de lixiviation, les pastilles ont également été pré-lixiviées en eau carbonatée. Cette étape a pour objectif de dissoudre toute couche oxydée résiduelle qui pourrait être apparue après le recuit afin d'obtenir un état initial de référence identique pour toutes les pastilles avant lixiviation. En effet, les carbonates étant de très bons complexants de U(VI), ils vont permettre d'éliminer rapidement la couche oxydée de la surface des pastilles. De plus, si les relâchements en uranium dans les cycles de pré-lixiviation sont faibles

(quelques  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ), cela signifie que les pastilles possèdent un bon état de surface initial pas ou peu oxydé.

Les cycles de pré-lixiviation sont réalisés dans la boîte à gants inertée du laboratoire L30 ( $\sim 1$  ppm  $\text{O}_2$ ). Cela consiste à introduire les pastilles dans 10 mL d'eau carbonatée ( $[\text{NaHCO}_3] = 10^{-3}$  M) pendant 1h et à répéter ce cycle une dizaine de fois. Cette concentration est suffisante pour solubiliser U(VI) et empêcher sa re-précipitation car les cycles de pré-lixiviation sont courts et les relâchements en uranium normalement faibles grâce au recuit préalable. De plus, elle est proche des concentrations habituellement observées dans les eaux environnementales.

#### **2.4.2. Préparation des matériaux irradiés en réacteur : fragments de combustible MOx 47**

Contrairement aux pastilles de  $\text{UO}_2$  dopé Pu et de MOx 7 % qui sont utilisées telles quelles, le combustible nécessite des étapes de préparation supplémentaires avant toute expérience de lixiviation.

En effet, les échantillons de combustible se trouvent initialement sous la forme de tronçons de quelques centimètres de long comprenant encore la gaine. Celle-ci doit donc être retirée pour préparer des fragments de combustibles qui serviront aux lixiviations.

Le combustible doit également subir plusieurs lavages en eau carbonatée. Ils ont pour but d'une part d'éliminer l'inventaire labile (gaps et joints de grains) afin d'obtenir des traceurs de l'altération de la matrice, comme  $^{137}\text{Cs}$  ou  $^{90}\text{Sr}$ , lors des lixiviations en conditions environnementales. Pour rappel, pour qu'un élément soit traceur de l'altération, il doit être réparti de façon homogène dans la matrice du combustible, ce qui n'est pas le cas de ces radionucléides tant que les inventaires labiles n'ont pas été évacués. D'autre part, l'utilisation d'eau carbonatée permet d'empêcher l'accumulation de phases secondaires d'uranyle sur la surface des fragments de combustible grâce à la complexation de l'uranium (+VI) par les carbonates, et permet ainsi d'obtenir un état de surface initial de référence.

Toutes ces étapes de préparation ont été réalisées dans les caissons blindés de la chaîne C19 (Atalante) et sont résumées sur la Figure II-12.

##### **2.4.2.1. Premier lavage des tronçons de combustible**

Afin d'évacuer l'inventaire labile, les tronçons de combustibles utilisés ont subi ensemble un premier lavage de 7 ans dans 1 L d'eau carbonatée ( $\text{NaHCO}_3$   $10^{-2}$  M) dans un pot en inox à l'atmosphère du caisson blindé (C19-506, Atalante). Un troisième tronçon non utilisé dans cette thèse était également présent dans le pot. Des prélèvements de solution ont été effectués régulièrement.

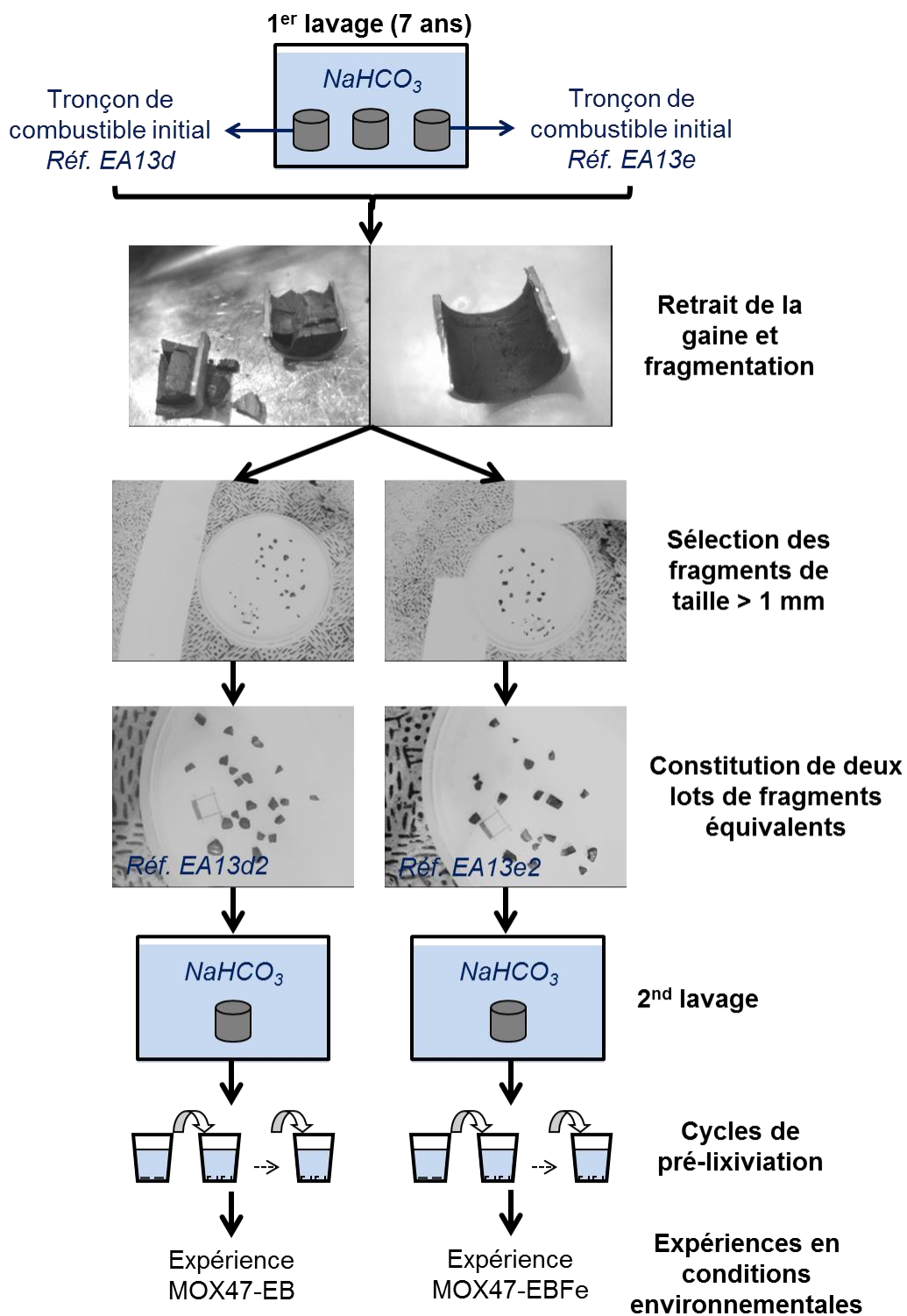


Figure II-12 : Etapes de préparation des différents lots de fragments de combustible MOx irradié.

#### 2.4.2.2. Préparation et caractéristiques des lots de fragments

Suite au lavage de plusieurs années, la gaine du combustible doit être retirée pour préparer des fragments pour les lixiviations. Au total, deux lots de fragments ont été réalisés pour servir ensuite aux expériences en conditions environnementales suivantes :

- le lot EA13d2 pour l'expérience en eau synthétique du COx (notée MOx47-EB),
- le lot EA13e2 pour l'expérience en eau synthétique du COx en présence de fer métal (notée MOx47-EBFe).

Le combustible a d'abord été fragmenté avec la gaine encore en place en assenant un coup de masse sur un coté du tronçon. La gaine a ensuite été sciée et écartée du combustible afin de récupérer les fragments. Un premier tri des fragments a alors consisté à conserver ceux de taille proche ou supérieure au millimètre. Les fragments étant assez petits, un second tri a visé à conserver les fragments les plus gros pour s'assurer qu'ils ne passeraient pas à travers les perçages du porte-échantillon. Deux lots similaires en termes de nombre et de tailles de fragments ainsi que de masse totale ont alors été constitués. Les deux lots de fragments obtenus présentent ainsi :

- le même historique d'irradiation puisqu'ils proviennent du même crayon de combustible ;
- le même historique de préparation (lavage) ;
- un nombre de fragments, des tailles de fragments et des masses totales similaires.

Ces caractéristiques extrêmement proches permettent donc de comparer les résultats des expériences réalisées avec ces deux lots. Les caractéristiques finales des deux lots de fragments de combustibles sont données dans le Tableau II-11.

*Tableau II-11 : Caractéristiques des lots de fragments de combustible MOx.*

n° lot	EA13d2	EA13e2
Expérience	Eau du COx (MOx47-COx)	Eau du COx + fer (MOx47-COx-fer)
Nombre de fragments	21	20
Masse totale de combustible	1,16 g	1,22 g

#### 2.4.2.3. Prélavage des fragments de combustible

Après préparation des fragments, chaque lot a séparément subi un second lavage en eau carbonatée jusqu'à son utilisation pour une expérience en conditions environnementales. Ceci permet d'évacuer l'inventaire labile qui n'aurait pas été atteint lors du premier lavage des tronçons de combustible car la fragmentation peut mettre à jour de nouvelles surfaces libres.

Pour chaque lavage, les fragments de combustible ont été introduits dans un porte-fragments en titane et lixiviés dans 300 mL de  $\text{NaHCO}_3$   $10^{-2}$  M dans un flacon en plastique. Des prélèvements de solution ont été effectués régulièrement pour suivre les relâchements. Les lavages des lots de fragments EA13d2 et EA13e2 ont respectivement duré 56 jours et 190 jours. Après retrait des fragments pour utilisation, le porte-échantillon vide a été réintroduit dans la solution. Le tout a été acidifié pendant 24 h à l'aide de  $\text{HNO}_3$  15 M de façon à obtenir une concentration finale en acide de 0,5 M et un prélèvement a été réalisé. Le flacon a ensuite été vidé et rincé par 300 mL de  $\text{HNO}_3$  0,5 M pendant 24 h et un prélèvement a été effectué.

#### 2.4.2.4. Pré-lixiviations des fragments de combustible

Juste avant leur introduction dans le réacteur de lixiviation pour les expériences en conditions environnementales, les fragments de combustible ont subi des cycles de pré-lixiviation en eau carbonatée. Ces cycles ont pour but d'évaluer si l'inventaire labile a été correctement éliminé et d'obtenir un état de référence commun aux expériences.

Les concentrations en solution lors des cycles de pré-lixiviation dynamiques donnent une indication sur l'évacuation de l'inventaire labile et la possibilité d'obtenir des traceurs de l'altération de la matrice en suivant l'évolution des rapports de congruence. Dans les cycles de pré-lixiviation en eau carbonatée, l'uranium en solution est traceur de l'altération de la matrice du combustible. Ainsi, si un radionucléide (tel que  $^{137}\text{Cs}$  ou  $^{90}\text{Sr}$ ) est congruent avec U dans les cycles de pré-lixiviation, cela signifie que ce radionucléide est également traceur de l'altération du combustible et que son inventaire labile a été correctement évacué. Il pourra alors être utilisé comme traceur de l'altération pendant la lixiviation en conditions environnementales (sous réserve qu'il ne précipite ou ne se sorbe pas dans ces conditions). Il faut cependant faire attention à l'hétérogénéité du MOx 47 car la composition de la matrice  $\text{UO}_2$  et celle des amas enrichis en Pu ne sont pas les mêmes : il est préférable dans ce cas d'utiliser le rapport  $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$  car ces deux radionucléides sont présents en même rapport dans la matrice  $\text{UO}_2$  et les amas enrichis en Pu (car leur teneur dépend du taux de combustion).

Au total, 7 cycles de pré-lixiviation dynamiques sont réalisés dans 10 mL de  $\text{NaHCO}_3$   $10^{-3}$  M. Six de ces cycles durent 1 h tandis que le 5<sup>ème</sup> cycle dure une nuit. Les fragments sont introduits au fond d'un tube en plastique et les 10 mL de solution sont ajoutés et retirés à l'aide d'une pipette à chaque cycle. Un échantillon de solution est prélevé à la fin de chaque cycle pour analyse. A la fin de ces pré-lixiviations, les fragments sont directement utilisés pour les lixiviations en conditions environnementales.



## 2.5. La lixiviation

Une fois les matériaux préparés ( $\text{UO}_2$  et  $\text{MOx}$  irradié ou non), ceux-ci peuvent être utilisés pour les lixiviations en conditions environnementales. Cette section présente donc le dispositif de lixiviation et les protocoles de lixiviation et d'arrêt des expériences.

### 2.5.1. Dispositif de lixiviation

Les lixiviations sont menées dans des réacteurs étanches sans renouvellement de solution (batch) fabriqués sur-mesure par la société Sumix et composés :

- d'une tête comportant le bouchon, une tige de prélèvement, une tige de bullage, et une tige maintenant la plateforme sur laquelle vient se fixer le support des échantillons ;
- d'un corps en acier inox ;
- d'un insert en titane appelé liner ;
- de porte-échantillons (pour pastilles ou fragments) en titane ;
- d'un joint torique en Viton® ;
- d'un collier de serrage en inox.

La tête du réacteur en titane sert de bouchon au système. Elle comporte une plateforme servant de support au porte-échantillon et fixée au bouchon par une tige. Deux tiges supplémentaires descendent jusqu'à la plateforme et permettent le prélèvement de solution et le bullage de gaz sous celle-ci. Un perçage du bouchon permet également l'injection ou le prélèvement de gaz dans la partie supérieure du réacteur. Un autre perçage est relié à un manomètre et permet la lecture de la pression du pot. Les tiges et perçages sont tous fermés par des vannes. Dans le cas de la manipulation en caisson blindé, des éléments de préhension destinés à faciliter la télémanipulation sont ajoutés sur l'extérieur du réacteur.

Le porte-échantillon vient s'insérer sur une tige sur la plateforme. Deux types de porte-échantillons en titane sont utilisés selon la forme de l'échantillon. Les pastilles ( $\text{UO}_2$  et  $\text{MOx}$  non irradié) sont installées verticalement sur des porte-échantillons contenant deux réceptacles à pastille. Les fragments ( $\text{MOx}$  irradié) sont introduits dans un petit conteneur fermé dont le couvercle et le fond comportent des perçages de taille inférieure au millimètre pour permettre la circulation de l'eau dans le conteneur.

La solution est contenue dans le liner en titane de 250 mL introduit dans le corps du pot. Toutes les parties du réacteur en contact avec la solution (liners, portes-échantillons, tiges de prélèvement, plateforme) sont recuites ou passées à la flamme pour créer un film de  $\text{TiO}_2$  passivant.



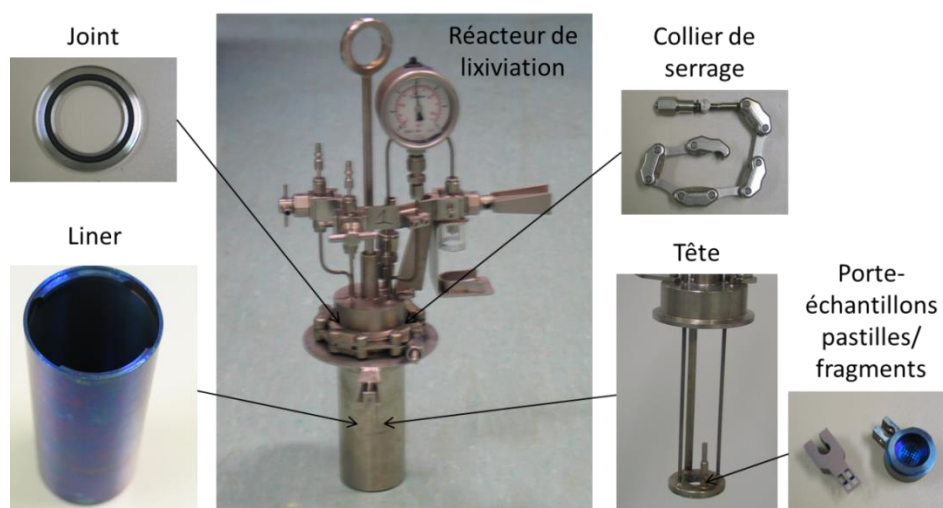


Figure II-13 : Réacteur de lixiviation et positionnement de la tête du réacteur, du joint, du collier de serrage, du liner en titane, et des portes-échantillons.

Dans le cas des lixiviations en présence de fer, les lames de fer sont installées de deux façons différentes selon le porte-échantillon utilisé (pour pastilles ou fragments). Pour les expériences avec les pastilles de  $\text{UO}_2$  et de  $\text{MOx}$  non irradié menées en boîte à gants, les lames de fer sont installées sur la plateforme au-dessous des pastilles (Figure II-14a). Elles ont donc été légèrement pliées avant introduction dans le réacteur afin de permettre la circulation de la solution sur toutes les faces.

Pour la lixiviation de fragments de  $\text{MOx}$  irradié en caisson blindé, le porte-échantillon différent implique une autre installation de la lame de fer dans le réacteur. Celle-ci est pliée en V pour pouvoir être posée sur le porte-fragments (Figure II-14b). Elle a également été prédécoupée en son milieu afin de faciliter sa séparation ultérieure en deux au télémanipulateur pour les caractérisations de surface.

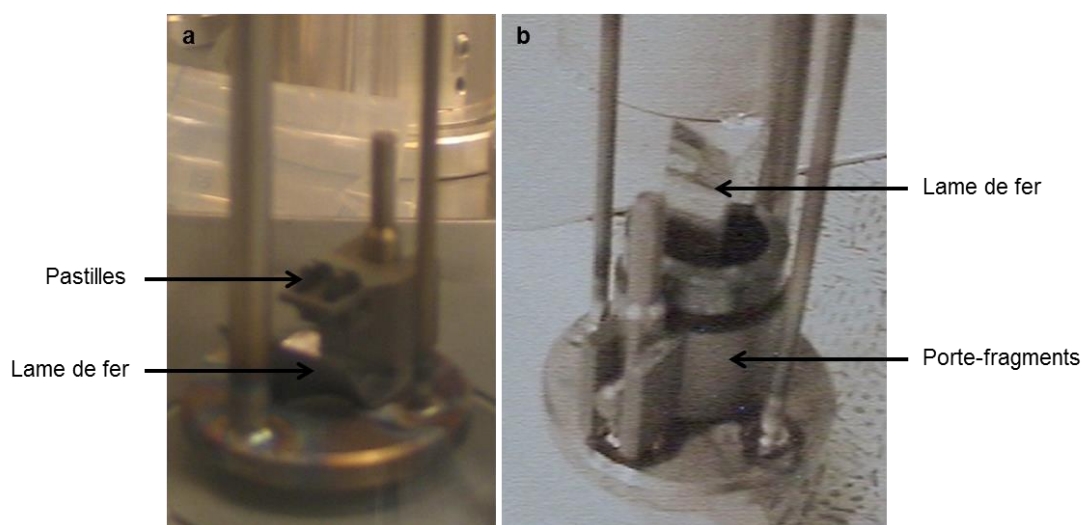


Figure II-14 : Disposition des lames de fer dans les pots de lixiviation : a) cas des lixiviations de pastilles en boîte à gants, b) cas de la lixiviation de fragments en caisson blindé.

Lorsque tous les éléments nécessaires à la lixiviation ont été introduits, le réacteur est fermé en posant la tête du pot sur le corps et en intercalant le joint Viton© entre les deux. Le collier de serrage est installé et serré de façon à fixer ces trois éléments ensemble pour assurer l'étanchéité du système.

### **2.5.2. Protocole de lixiviation**

Dans le cas de toutes les expériences sauf celles en présence de fer, un volume de 155 mL de solution (eau carbonatée ou eau synthétique du CO<sub>x</sub>) est introduit dans le liner en titane pour la lixiviation des pastilles, ou 230 mL pour la lixiviation des fragments de combustible. Le pot est ensuite fermé et dégazé par bullage d'un mélange gazeux Ar/CO<sub>2</sub> 3000 ppm pendant 1h30. Pour les expériences en présence d'une lame de fer, cette étape a déjà été réalisée lors de la phase de pré-corrosion du fer.

La suite du protocole est identique pour toutes les expériences. Le réacteur est ouvert, les pastilles ou les fragments de combustibles sont installés dans leur porte-échantillon et introduits dans le pot. Les pastilles sont positionnées de manière à ce que leurs côtés polis se trouvent face à face. Après fermeture du réacteur, un nouveau bullage Ar/CO<sub>2</sub> 3000 ppm est réalisé pendant 2h30 et le pot est finalement mis sous pression à 3,5 bars. La lixiviation dure environ 1 an et des prélèvements de solution sont réalisés régulièrement.

A l'arrêt de l'expérience, l'atmosphère gazeuse du pot est analysée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et le pot est ensuite ouvert. Les objets (pastilles, fragments, lame de fer) sont retirés du pot et déposés sur un Kimtech© pour absorber l'eau résiduelle. Des mesures de Eh et de pH sont réalisées in-situ et des échantillons de solution sont prélevés. Une partie des solutions est filtrée à 0,45 µm, ou filtrée puis ultra-filtrée à 0,02 µm afin de différencier les fractions solubles et colloïdales. Les objets séchés sont finalement stockés dans un pot inerté à l'argon pur pour être conservés à l'abri de l'air afin d'empêcher leur oxydation avant caractérisation (MEB, spectroscopie Raman, etc.).

La Figure II-15 illustre la disposition et le fonctionnement du réacteur pendant la lixiviation.

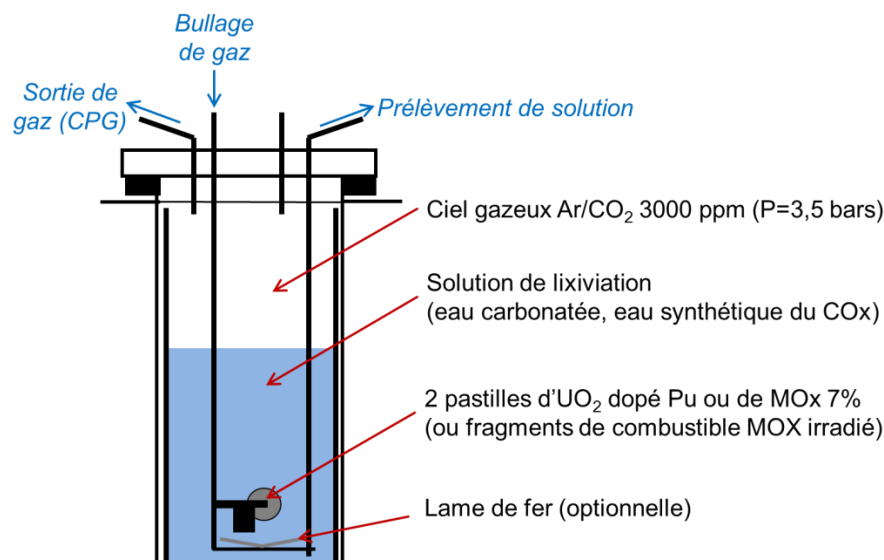


Figure II-15 : Schéma du réacteur de lixiviation.

### 2.5.3. Acidification et rinces acides

#### 2.5.3.1. Acidification du lixiviat et rinces du matériel

En fin de lixiviation, après ouverture du pot et retrait des objets, la solution et le matériel ont subi des acidifications et des rinces acides de façon à récupérer les éléments sous forme de colloïdes, sorbés ou précipités pour réaliser un bilan de matière complet.

Deux protocoles différents ont été mis en œuvre durant la thèse. Le premier, appelé « ancien protocole », ne permettait pas de différencier la fraction colloïdale se trouvant dans la solution de celle sorbée/précipitée sur le liner. Ce protocole a donc été amélioré pendant la thèse et a donné naissance au « nouveau protocole » permettant de différencier ces deux fractions.

#### Ancien protocole :

Ce protocole a été appliqué pour les expériences suivantes : 50-COx-1, 50-COx-2, 50-COx-fer, COx-fer et MOx7-EC-1.

La solution de lixiviation restante est acidifiée directement dans le liner par ajout d'eau ultra-pure et d'acide  $\text{HNO}_3$  15 M de façon à obtenir 155 mL (ou 180 mL dans le cas des expériences en présence de fer) à une acidité de 0,5 M  $\text{HNO}_3$ . La tête est alors remontée sur le pot avec le porte-échantillon, le tout est laissé en acidification et un prélèvement est effectué après 24 h. L'acidification permet de solubiliser les colloïdes et une partie de la fraction sorbée/précipitée sur le liner.

La solution est ensuite évacuée. Le liner, la tête et le porte-échantillon sont alors rincés par 200 mL de  $\text{HNO}_3$  2 M pendant 24 h. Puis, ils sont rincés à l'acide une

seconde fois par 200 mL de  $\text{HNO}_3$  0,5 M pendant 24 h. Finalement, ils subissent trois rinçes successives de 24 h par 230 mL d'eau ultra-pure. Un échantillon est prélevé après chaque rinçage. Ces rinçages permettent de récupérer tout ce qui restait sur le liner après acidification de la solution.

Dans le cas de ce protocole, une partie de la fraction sorbée/précipitée sur le liner est évacuée dans l'étape d'acidification de la solution de lixiviation restante car celle-ci est effectuée directement dans le liner. Ce protocole a été amélioré au niveau de cette étape pour différencier correctement les colloïdes de la fraction sur le liner.

#### Nouveau protocole :

Les lixiviations concernées par ce protocole sont : réf-COx, 10000-COx, 50-COx-3, 10000-COx-fer, MOx7-EC-2, MOx7-COx, MOx7-COx-fer, MOx47-COx et MOx47-COx-fer.

Avant toute acidification, la solution de lixiviation restante est cette fois-ci transférée dans un flacon en plastique. Elle est alors acidifiée à 0,5 N par ajout d'acide  $\text{HNO}_3$  15 M. La solution est ensuite laissée en acidification pendant 24 h puis un prélèvement d'échantillon est effectué. La différence de quantité de l'élément entre l'acidification et l'ultra-filtration représente la part colloïdale.

D'autre part, le liner vide est rempli de 155 mL d'acide  $\text{HNO}_3$  2 M et la tête est remontée sur le pot avec le porte-échantillon vide. Après 24 h d'acidification, un prélèvement est effectué. Le liner, la tête et le porte-échantillon sont alors à nouveau rincés par 155 mL d'acide  $\text{HNO}_3$  0,5 M pendant 24 h et un prélèvement est réalisé. Enfin, ils subissent trois rinçages successives de 24 h par 230 mL d'eau ultra-pure. Un prélèvement est effectué après chaque rinçage. La somme de toutes les rinçages du liner donne la fraction sorbée ou précipitée sur celui-ci.

#### 2.5.3.2. Rince acide des lames de fer

Une fois les caractérisations de surface terminées, les lames de fer subissent une rinçage à l'acide. Cette étape permet de solubiliser et quantifier les éléments sorbés ou précipités sur les lames de fer afin de mettre en évidence les phénomènes de réduction/précipitation sur la surface du fer (par exemple possible pour l'uranium [46] [47]). Ceci permet ensuite d'établir des bilans de matière en fin d'expérience pour chaque élément, et en particulier pour l'uranium afin d'évaluer l'altération du combustible.

La rinçage d'une lame de fer consiste à plonger celle-ci pendant 30 min à 1 h dans 5 à 10 mL de  $\text{HNO}_3$  2 N. Le prélèvement pour analyses est ensuite acidifié par ajout de  $\text{HNO}_3$  15 N jusqu'à dissolution des colloïdes de  $\text{Fe(III)}$  formés créant un gel brun-orangé.

### 3. ANALYSES DES SOLUTIONS ET DES GAZ

Pendant les lixiviations, des prélèvements de solution sont effectués régulièrement afin de suivre l'évolution de la chimie du système. Les différentes analyses effectuées sur ces prélèvements sont présentées ici.

#### 3.1. Mesures des paramètres physico-chimiques

Les deux paramètres physico-chimiques ayant été suivis au cours des expériences sont le Eh et le pH en raison de leur importance vis-à-vis de la géochimie du système. Entre autres, l'uranium et le fer sont des espèces très sensibles aux conditions redox, tandis que les espèces carbonatées sont sensibles au pH. La température n'est pas un paramètre étudié dans le cadre de cette thèse, les lixiviations sont donc menées à température ambiante (25°C).

Le potentiel redox Eh a été mesuré à l'aide d'une électrode WTW SenTix ORP. Le pH a été mesuré avec l'électrode Mettler Toledo Ingold LoT406-M6-DXK-S7/25 ou l'électrode Schott Instruments Blue Line 22 pH.

Ces deux paramètres ont été mesurés ex-situ dans des prélèvements de 1 mL au cours de la lixiviation, et in-situ lors de l'ouverture du réacteur à l'arrêt de l'expérience. Le Eh a été mesuré en premier car il s'agit du paramètre le moins stable dans le temps. Les valeurs ont été notées à 2 min, 5 min et 10 min après plongée de l'électrode dans la solution. La valeur du pH, plus stable, a été relevée 2 min et 5 min après la plongée de l'électrode de pH dans la solution.

#### 3.2. Analyses des éléments en traces

##### 3.2.1. Analyse de l'uranium

L'uranium est issu de la dissolution de la matrice  $\text{UO}_2$  et, même s'il n'est pas toujours traceur, son analyse donne une indication sur les mécanismes d'altération.

Les concentrations en uranium dans les solutions de lixiviation ont été évaluées par cinétique de phosphorescence laser, notée KPA pour Kinetic Phosphorescence Analysis. L'appareil Chemchek KPA11 nucléarisé dans la sorbonne active 594 SO 001 du L30 (Atalante) a été utilisé pour ces analyses. Cette technique permet de mesurer l'uranium en solution lorsque sa concentration est supérieure à  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  c'est-à-dire de  $4,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ . Notons que  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  correspond à la limite de solubilité de  $\text{UO}_2$ . Pour des teneurs supérieures à  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ , l'analyse peut être réalisée par ICP-AES.

Deux améliorations du protocole d'analyse ont permis d'abaisser la limite de quantification de l'uranium en milieu eau du COx qui était initialement de  $2 \mu\text{g.L}^{-1}$  :

- La minéralisation de l'échantillon a permis d'abaisser la limite de quantification de l'uranium à  $0,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ . La minéralisation consiste à ajouter un volume de  $\text{HNO}_3$  15 M égal à la moitié du volume de l'échantillon, évaporer totalement la solution, et finalement dissoudre les sels restants dans un volume de  $\text{HNO}_3$  0,5 M égal au volume initial de l'échantillon. Ceci permet de retirer le chlore du prélèvement.
- La soustraction du blanc eau du COx, qui consiste simplement à retirer la valeur de concentration en uranium mesurée dans l'eau du COx seule à celle mesurée dans l'échantillon, a finalement permis d'abaisser la limite de quantification de l'uranium à  $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

L'analyse de l'uranium nécessite un volume d'échantillon de 1,2 mL en milieu eau du COx. En milieu eau carbonatée, le volume nécessaire par analyse est de seulement 450  $\mu\text{L}$  pour les concentrations les plus faibles (et il diminue si la concentration augmente). Cette technique est donc avantageuse d'une part pour sa limite de quantification très basse, mais également pour sa faible consommation de lixiviat et le peu d'effluents produits.

### 3.2.2. Analyse des radionucléides

L'altération sous eau des pastilles de  $\text{UO}_2$  dopé Pu ou du combustible MOx mène au relâchement en solution de radionucléides, en particulier dans le cas du combustible irradié. Leur analyse a été réalisée au laboratoire L30 à l'aide de différentes méthodes : comptage alpha et beta, spectrométrie alpha et spectrométrie gamma.

Le comptage alpha/beta a été effectué avec l'appareil IN 20 d'Eurisys Mesure dont la limite de quantification de l'activité totale est de  $0,1 \text{ Bq.mL}^{-1}$ . Les échantillons liquides nécessitent préalablement une étape de préparation en boîte à gants visant à obtenir des dépôts sur des disques de mesure par évaporation. Le compteur alpha/beta étant situé hors boîte à gants, les disques doivent être manipulés à l'air libre lors du transfert de la boîte à gants de préparation vers l'appareil de mesure. Pour cette raison, l'activité du dépôt sur un disque ne doit pas dépasser 100 Bq. En cas de nécessité d'analyser un échantillon présentant une activité supérieure, celui-ci devra préalablement être dilué ou la quantité du dépôt devra être réduite. Les temps de comptage varient de l'ordre de l'heure pour les échantillons les plus concentrés à une vingtaine d'heures pour les moins concentrés.

Les disques de comptage précédemment utilisés subissent ensuite une spectroscopie alpha à l'aide du spectromètre Alpha Analyst de Canberra. Les isotopes dosés par cette technique sont :  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  et  $^{244}\text{Cm}$ . La limite de quantification de l'activité totale est de  $0,1 \text{ Bq.mL}^{-1}$ .

Notons que l'analyse de Pu est très difficile en eau synthétique du COx. En effet, la forte charge en sels forme une croûte lors du dépôt d'échantillon de solution et masque le signal de Pu en spectrométrie alpha. D'autre part, il sera montré dans une étude en eau carbonatée que Pu a une forte tendance à se sorber ou précipiter sur le

réacteur en titane. Pour ces raisons, les concentrations en plutonium en solution ne seront pas présentées lors des études réalisées en eau synthétique du COx.

Dans le cas du combustible irradié, la spectrométrie gamma permet le dosage des isotopes émetteurs gamma  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ ,  $^{155}\text{Eu}$  et  $^{60}\text{Co}$ . Les mesures sont réalisées avec l'appareil Canberra DSA 2000.

Les isotopes  $^{90}\text{Sr}$  et  $^{90}\text{Y}$ , qui sont des émetteurs uniquement beta, peuvent également être estimés par un calcul. Leur activité correspond à l'activité beta minorée de l'activité gamma (qui comprend les émetteurs beta-gamma) à l'exception de  $^{241}\text{Am}$  qui est alpha-gamma et ne doit donc pas être pris en compte :

$$\begin{aligned} \text{activité } (^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}) \\ = \text{activité beta} - (\text{activité gamma} - \text{activité } ^{241}\text{Am}) \end{aligned} \quad \text{Eq. II-1}$$

### 3.2.3. Analyse du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) est la principale espèce moléculaire issue de la radiolyse de l'eau induite par l'irradiation provenant des différents matériaux étudiés ( $\text{UO}_2$  et  $\text{MOx}$ ). De plus, c'est un oxydant fort qui est à l'origine de la dissolution oxydante de la matrice de ces matériaux.

Les concentrations en  $\text{H}_2\text{O}_2$  ont été évaluées par chimiluminescence et par la méthode des ajouts dosés. L'appareil utilisé est un luminomètre Turner Designs TD20/20 installé dans la sorbonne active 594 SO 001 du L30. Cette technique permet de mesurer  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans une gamme de concentration relativement basse de  $1.10^{-9}$  à  $6.10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>. Elle présente cependant quelques contraintes.

Du fait de l'instabilité thermodynamique de la molécule  $\text{H}_2\text{O}_2$  au cours du temps, la mesure de sa concentration doit être effectuée immédiatement après prélèvement de l'échantillon.

Pour une analyse, l'appareil nécessite une injection de 200  $\mu\text{L}$  de solution à doser. En plus de l'analyse de l'échantillon initial, quatre ajouts dosés sont réalisés. Cette série est répétée trois fois, ce qui porte à 3 mL le volume d'échantillon nécessaire au dosage de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Cette analyse n'est donc pas effectuée systématiquement mais seulement à certaines échéances afin de ne pas consommer trop de lixiviat.

De plus, cette méthode est très sensible à la présence de cations en solution qui sont susceptibles de modifier le rendement de chimiluminescence. Ainsi, en présence de fer ou de fortes teneurs en uranium ou radionucléides, l'analyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par cette méthode n'est plus possible.



### 3.3. Analyses des éléments majeurs

#### 3.3.1. Analyse des cations

L'eau du COx présente une chimie complexe contenant de nombreux cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) et de la silice dissoute  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . En présence de fer, l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  peut également être présent. Ces cations peuvent être à l'origine de la précipitation de phases secondaires, par exemple avec l'uranium issu de l'altération du combustible, et leurs concentrations ont donc été suivies.

Les cations majeurs présents dans les lixiviats ont été analysés par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) c'est-à-dire par spectrométrie à torche plasma. Cette technique permet l'analyse des éléments du lithium à l'uranium dans une gamme de concentration de  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  à  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ , ces limites pouvant varier légèrement selon l'élément et le milieu d'analyse. Dans notre cas, les éléments principalement analysés sont les éléments constitutifs de l'eau du COx (Ca, Mg, Sr, Na, K, Si), le fer, et l'uranium quand sa concentration devient supérieure à  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Les analyses ont été réalisées grâce à l'appareil Jobin Yvon JY 46+ disponible au laboratoire L30 dont le système d'introduction d'échantillons et la torche à plasma sont implantés en boîte à gants.

#### 3.3.2. Analyse des anions

Les anions sont analysés dans l'eau du COx où  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  sont présents en quantités importantes. Ils ont été dosés par chromatographie ionique à l'aide du chromatographe METROHM COMPACT 881 PRO. Cet appareil est nucléarisé dans la sorbone active 594 SO 001 du laboratoire L30 (Atalante). Il permet l'analyse des espèces  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et des composés organiques tels qu'acétate, formiate, oxalate, etc. dans une gamme de concentration de 0,1 à  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ .

### 3.4. Analyse des gaz

L'analyse des gaz permet d'une part de s'assurer de l'absence de fuite et d'oxygène dans le système, et d'autre part d'identifier la présence d'espèces telles que  $\text{H}_2(\text{g})$  pouvant être produit par radiolyse ou par corrosion du fer en conditions anoxiques.

Pour les expériences menées dans la boîte à gants inertée du laboratoire L30, l'atmosphère gazeuse présente dans les pots de lixiviation a pu être analysée par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Les analyses ont été réalisées à l'aide du chromatographe gazeux MicroGC 3000 de SRA Instruments implanté dans la boîte à gants inertée. Cet appareil est étalonné pour la détection de  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  et He gazeux avec une limite de quantification de 1 ppm. Les mesures ont été réalisées en fin d'expérience avant ouverture du réacteur.



## **4. CARACTERISATIONS DES SURFACES**

A l'arrêt d'une expérience, les surfaces des échantillons lixiviés (pastilles de  $\text{UO}_2$  ou de  $\text{MOx}$ , fragments de combustible, et lame de fer) ont été caractérisées à l'aide de différentes techniques de caractérisations des solides. Ceci permet d'observer l'évolution de la surface après altération mais également de repérer la précipitation d'éventuelles phases secondaires.

### **4.1. Imagerie par microscopie électronique à balayage**

Des observations de la surface des différents échantillons ont été réalisées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) afin d'étudier l'évolution des surfaces après lixiviation et de repérer les précipitations de phases secondaires.

Cette technique repose sur l'analyse de particules (ex : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés) émises par un échantillon balayé par un faisceau d'électrons. Les particules sont analysées par différents détecteurs selon ce que l'on souhaite observer. Les électrons secondaires permettent d'observer la topologie de la surface de l'échantillon, tandis que les électrons rétrodiffusés mettent en évidence les différences chimiques. Le couplage du MEB avec un microanalyseur X (EDS pour Energy Dispersive Spectroscopy) permet également de réaliser une analyse élémentaire sur un point de la surface.

Deux microscopes différents ont été utilisés selon l'activité des échantillons et les besoins en termes de résolution d'image.

Les échantillons très actifs (tels que les  $\text{MOx}$  irradiés) ou nécessitant une résolution moins élevée ont été caractérisés à l'aide du microscope JEOL JSM 6300 installé en caisson blindé au laboratoire L29 (DHA, Atalante, CEA Marcoule). Dans ce cas, les échantillons n'ont pas été métallisés et une tension d'accélération de 20 kV a été utilisée.

Les échantillons ne dépassant pas une activité  $\beta$ - $\gamma$  de 20 mCi et nécessitant une résolution supérieure ont été observés à l'aide du microscope électronique à balayage ZEISS SUPRA 55 WDX du laboratoire LCC (initialement LEMA) sur Atalante. Lors de la première série d'analyses, les pastilles de  $\text{UO}_2$  et de  $\text{MOx}$  ont été métallisées à l'or, ce qui n'a pas été le cas pour la deuxième série d'échantillons.

### **4.2. Analyse élémentaire de surface par microsonde électronique**

Des analyses élémentaires des surfaces lixiviées ont été réalisées par microsonde électronique afin de compléter les analyses EDS. La sonde Cameca SXR 50 utilisée pour ces analyses est installée en caisson blindée au laboratoire L29 de l'installation

Atalante (DHA, CEA Marcoule). Elle est munie de quatre détecteurs WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) permettant l'analyse simultanée de quatre éléments.

Cette technique a été utilisée en mode cartographique et en analyse qualitative de manière à étudier la répartition des différents éléments à la surface des échantillons. Les conditions opératoires ont été définies par une tension d'accélération de 20 kV et un courant de faisceau d'environ 60 nA. Les images et les analyses ont été respectivement acquises en mode électrons secondaires et WDS. La limite de détection de l'appareil varie de quelques centaines de ppm pour les éléments les plus lourds à 1000 ppm pour les éléments les plus légers.

### **4.3. Détermination de la nature des phases secondaires par spectroscopie Raman**

La spectroscopie Raman a été mise en œuvre pour identifier les phases secondaires observées au MEB ou évaluer l'état d'oxydation de divers échantillons. Le dispositif utilisé est composé d'un spectromètre Jobin-Yvon Labram HR800 couplé à un microscope optique permettant d'observer l'échantillon. Le microscope est installé dans un caisson blindé de la chaîne C19 d'Atalante (DHA, CEA Marcoule) tandis que le spectromètre est situé à l'extérieur de la cellule blindée et relié au microscope par fibre optique. L'objectif x100 du microscope a principalement été utilisé. Le laser dispose d'une unique fréquence d'excitation à 532 nm et d'une résolution spatiale d'environ  $1\text{ }\mu\text{m}^3$ . La puissance du laser et le temps d'acquisition ont été réglés à chaque mesure en fonction du type de précipité afin d'obtenir le meilleur signal possible tout en évitant l'oxydation des échantillons sous faisceau.

## **5. TRAITEMENT DES RESULTATS D'ANALYSES DES SOLUTIONS**

Certains résultats d'analyses des solutions nécessitent un traitement avant de pouvoir être exploités. En particulier, les acidifications des lixiviats et les rinçages acides du matériel permettent après différents calculs d'établir des bilans de matières en fin d'expérience. D'autre part, les relâchements des éléments en solution au cours des lixiviations des fragments de combustibles et des pastilles peuvent être exprimés en différents termes faisant ou non intervenir la surface et présentés ici.

## 5.1. Exploitation des résultats des acidifications et rinces acides

L'acidification du lixiviat et les rinces acides permettent d'établir des bilans de masse pour chaque élément en fin d'expérience. Le bilan ( $m_{total}$ ) prend en compte les quantités de l'élément en solution ( $m_{soluble}$ ), sous forme de colloïdes ( $m_{colloïdes}$ ), et sorbé ou précipité sur le matériel ( $m_{sorbé/précipité}$ ). Pour les expériences en présence d'une lame de fer, le bilan comprend également la quantité de l'élément sorbé ou précipité sur la lame de fer ( $m_{lame\ de\ fer}$ ).

$$m_{total} = m_{soluble} + m_{colloïdes} + m_{sorbé/précipité} (+ m_{lame\ de\ fer}) \quad \text{Eq. II-2}$$

Seule la quantité de l'élément qui pourrait être sorbé ou reprécipité sur la surface des échantillons de combustible n'entre pas en compte dans ce bilan.

La quantité de l'élément  $m_i$  est calculée à partir du produit de la concentration de l'élément dans le prélèvement ( $C_i$ ) et du volume dans lequel a été réalisé le prélèvement ( $V$ ) :

$$m_i = C_i \cdot V \quad \text{Eq. II-3}$$

### 5.1.1. Calcul de la quantité d'un élément en solution

L'ultrafiltration permet de retirer les colloïdes du prélèvement et ainsi conserver la fraction uniquement soluble. La quantité d'un élément en solution à l'arrêt de la lixiviation ( $m_{soluble}$ ) est donc évaluée à partir de sa concentration dans le prélèvement de fin ultra-filtré ( $C_{ultra-filtré\ fin\ lixiviation}$ ) et du volume de solution restant en fin de lixiviation ( $V_{fin\ lixiviation}$ ) :

$$m_{soluble} = C_{ultra-filtré\ fin\ lixiviation} \cdot V_{fin\ lixiviation} \quad \text{Eq. II-4}$$

### 5.1.2. Calcul des quantités d'un élément dans les colloïdes, sorbé ou précipité

Avec l'ancien protocole de rinces acides :

Pour rappel, l'ancien protocole de rinces acides ne permettait pas la séparation des fractions colloïdales, sorbées et précipitées car le lixiviat était acidifié directement dans le liner. Seule la somme des colloïdes et la fraction sorbée/précipitée sur le matériel peut être calculée ( $m_{colloïdes} + m_{sorbé/précipité}$ ). Il s'agit de la somme des quantités de l'élément dans l'acidification du lixiviat et dans les différences rinces successives du liner, à laquelle est soustraite la quantité de l'élément soluble ( $m_{soluble}$ ) qui est incluse dans l'acidification. Les quantités de l'élément dans l'acidification et les rinces

du liner sont calculées à partir des produits des concentrations de l'élément dans chaque acidification ou rince ( $C_{\text{acidification}}$ ,  $C_{\text{rince liner}}$ ), et des volumes totaux de chaque acidification ou rince ( $V_{\text{acidification}}$ ,  $V_{\text{rince liner}}$ ).

$$m_{\text{colloïdes+sorbé/précipité}} = (C_{\text{acidification}} \cdot V_{\text{acidification}} + \sum C_{\text{rince liner}} \cdot V_{\text{rince liner}}) - m_{\text{soluble}} \quad \text{Eq. II-5}$$

#### Avec le nouveau protocole de rinces acides :

Le nouveau protocole de rinces acides permet, grâce à la séparation du lixiviat et du liner avant acidification, de différencier les fractions colloïdales et sorbées/précipitées.

La quantité de colloïdes ( $m_{\text{colloïdes}}$ ) est évaluée à partir de l'acidification du lixiviat hors du liner. Elle correspond à la quantité de l'élément dans le lixiviat après acidification ( $C_{\text{acidification}} \times V_{\text{acidification}}$ ) de laquelle est soustraite la quantité de l'élément soluble ( $m_{\text{soluble}}$ ).

$$m_{\text{colloïdes}} = C_{\text{acidification}} \cdot V_{\text{acidification}} - m_{\text{soluble}} \quad \text{Eq. II-6}$$

Le liner vidé du lixiviat subit des rinces successives (deux à l'acide et trois à l'eau ultra-pure) afin de récupérer les éléments sorbés/précipités sur ses parois. La fraction sorbée/précipitée d'un élément sur le liner ( $m_{\text{sorbé/précipité}}$ ) est la somme des quantités de l'élément dans ces rinces successives du liner. Chaque quantité est calculée à partir de la concentration de l'élément dans la rince ( $C_{\text{rince liner}}$ ) et du volume total de cette même rince du liner ( $V_{\text{rince liner}}$ ) :

$$m_{\text{sorbé/précipité}} = \sum C_{\text{rince liner}} \cdot V_{\text{rince liner}} \quad \text{Eq. II-7}$$

#### **5.1.3. Cas particulier des lames de fer**

Lorsque l'expérience contenait une lame de fer, celle-ci a été rincée à l'acide afin de récupérer l'uranium potentiellement présent à sa surface. La quantité d'uranium sorbée/précipitée sur la lame de fer ( $m_{\text{lame de fer}}$ ) est ensuite calculée grâce à sa concentration dans la rince ( $C_{\text{rince acide lame de fer}}$ ) et le volume total de la rince acide ( $V_{\text{rince acide lame de fer}}$ ) :

$$m_{\text{lame de fer}} = C_{\text{rince acide lame de fer}} \cdot V_{\text{rince acide lame de fer}} \quad \text{Eq. II-8}$$

## 5.2. Exploitation des résultats de concentration en solution

Les relâchements en radionucléides peuvent être exprimés à l'aide de deux grandeurs différentes : la fraction de l'inventaire relâché en phase aqueuse (FIAP) et la perte de masse normalisée ( $N_L$ ). Le calcul de ces deux grandeurs est expliqué ci-après.

### 5.2.1. Fraction de l'inventaire relâché en phase aqueuse

La quantité d'un élément en solution peut être exprimée par la fraction de l'inventaire initial de l'élément dans le solide relâché dans la phase aqueuse. La fraction de l'inventaire relâché en phase aqueuse est notée FIAP (pour Fraction of Inventory in Aqueous Phase). Elle comprend à la fois les espèces dissoutes et colloïdales. Elle correspond au rapport de la quantité de l'élément en solution (soluble et colloïdal) sur la quantité initiale de l'élément dans le solide :

$$\text{FIAP (sans unité)} = \frac{\text{Quantité de l'élément en solution}}{\text{Quantité initiale de l'élément dans le solide}} = \frac{C_i \cdot V}{x_i \cdot m_{\text{solide}}} \quad \text{Eq. II-9}$$

Avec :

- $C_i$  : concentration de l'élément  $i$  en solution ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
- $V$  : volume de la solution (L)
- $x_i$  : fraction massique de l'élément  $i$  dans le solide (sans unité)
- $m_{\text{solide}}$  : masse totale du solide (mg).

Cependant, des prélèvements d'échantillons sont effectués au cours de la lixiviation. Le volume total de lixiviat est donc variable, et les quantités de l'élément  $i$  contenues dans les prélèvements doivent être prises en compte pour le calcul du FIAP total de l'élément au cours du temps :

$$\text{FIAP} = \frac{C_{i,t} \cdot V_t + \sum C_{i,PE} \cdot V_{PE}}{x_i \cdot m_{\text{solide}}} \quad \text{Eq. II-10}$$

Avec :

- $C_{i,t}$  : concentration de l'élément  $i$  en solution à l'instant  $t$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
- $V_t$  : volume de la solution à l'instant  $t$  (L)
- $C_{i,PE}$  : concentration de l'élément  $i$  en solution dans les prélèvements d'échantillons ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
- $V_{PE}$  : volume des prélèvements d'échantillons (L).

Le volume à l'instant  $t$  correspond au volume initial de lixiviat ( $V_0$  en litres) duquel est soustrait les volumes des prélèvements d'échantillons effectués entre l'instant 0 et l'instant  $t$  :

$$V_t = V_0 - \sum V_{PE} \quad \text{Eq. II-11}$$

Le volume total des prélèvements d'échantillons est limité le plus possible à 10 ou 15 % du volume total de lixiviat afin de ne pas faire varier celui-ci de manière significative.

En fin d'expérience, le volume restant de lixiviat ne correspond jamais au volume attendu calculé sur la base des prélèvements effectués. En effet, des pertes de solution peuvent survenir au moment des prélèvements (lixiviat restant dans les tiges de prélèvements) mais aussi par évaporation car les lixiviations sont de longue durée. Une perte journalière  $p$  est alors calculée ( $L.j^{-1}$ ) :

$$p = \frac{V_0 - (V_{LR} + V_{PE})}{t} \quad \text{Eq. II-12}$$

Avec :

- $V_{LR}$  : volume de lixiviat restant en fin d'expérience (L)
- $V_{PE}$  : volume total des prélèvements d'échantillon (L)
- $t$  : durée totale de l'expérience (j).

Cette perte journalière est répercutée sur le calcul du volume de solution à l'instant  $t$ .

Lorsque les FIAP sont calculés pour deux élément  $i$  et  $j$ , le rapport des deux FIAP peut donner une indication sur la congruence de la dissolution : si  $FIAP(i)/FIAP(j) = 1$  alors les deux éléments présentent une dissolution congruente.

### 5.2.2. Perte de masse normalisée

La seconde possibilité d'expression des résultats est l'utilisation de la perte de masse normalisée ( $N_L$ ) qui permet de normaliser les résultats par rapport à la surface de l'échantillon afin de comparer différentes expériences entre elles. La perte de masse normalisée d'un élément  $i$  ( $N_L(i)$ ) s'exprime en  $mg.m^{-2}$  selon l'équation suivante :

$$N_L(i) = \frac{m_{i,solution}}{x_i \times S} \quad \text{Eq. II-13}$$

Avec :

- $m_{i,solution}$  : masse de l'élément  $i$  en solution (mg)
- $x_i$  : fraction massique de l'élément  $i$  dans le solide (sans unité)
- $S$  : surface du solide ( $m^2$ )

La fraction massique de l'élément  $i$  est définie par :

$$x_i = \frac{m_{i,solide}}{m_{solide}} \quad \text{Eq. II-14}$$

Avec :

- $m_{i,solide}$  : masse de l'élément i dans le solide (mg)
- $m_{solide}$  : masse totale du solide (mg)

Une vitesse de dissolution normalisée de l'élément i ( $R_L(i)$ ) peut ensuite être calculée en  $mg.m^{-2}.j^{-1}$  :

$$R_L(i) = \frac{d}{dt}(N_L(i)) = \frac{1}{x_i \times S} \times \frac{d}{dt}(m_{i,solution}) \quad \text{Eq. II-15}$$

La dissolution d'un matériau est dite congruente lorsque  $R_L(i)$  est constant quelle que soit l'espèce i considérée. Dans ce cas, la vitesse de dissolution normalisée est égale à la vitesse de dissolution de n'importe quel élément i. On peut aussi définir le rapport de congruence  $R_{ij}$  comme le rapport des vitesses de dissolution normalisées de deux espèces i et j :

$$R_{ij} = \frac{R_L(i)}{R_L(j)} \quad \text{Eq. II-16}$$

Si  $R_{ij} = 1$ , alors la dissolution des éléments i et j est dite congruente.

### 5.3. Estimation des surfaces des matériaux

#### 5.3.1. Estimation de la surface des pastilles de $UO_2$ et de MOx 7%

Les surfaces des pastilles de  $UO_2$  dopé Pu et des pastilles de MOx non irradié ont été estimées par la surface géométrique sans facteur de correction de la rugosité.

Pour une pastille, la surface S (en  $cm^2$ ) se calcule donc avec la formule suivante :

$$S = 2 \times (\pi.r^2) + h \times (2.\pi.r) \quad \text{Eq. II-17}$$

Avec :

- r : rayon de la pastille (cm)
- h : hauteur de la pastille (cm).

La hauteur des pastilles est de 2,0 mm tandis que le rayon est de 4,0 mm et 4,1 mm respectivement pour les pastilles de  $UO_2$  dopé Pu et de MOx 7%. Cela correspond à une surface d'environ 1,5  $cm^2$  pour une pastille de  $UO_2$  dopé Pu et 1,6  $cm^2$  pour une pastille de MOx 7%. La valeur obtenue doit ensuite être multipliée par deux puisque deux pastilles sont présentes dans chaque expérience de lixiviation, soit une surface totale d'environ 3,0  $cm^2$  pour les pastilles de  $UO_2$  dopé Pu et 3,2  $cm^2$  pour les pastilles de MOx 7%.

### 5.3.2. Estimation de la surface des fragments de MOx 47

Les surfaces des fragments ont été calculées à partir des masses  $m$  de chaque fragment. Connaissant la masse volumique  $\rho$  du combustible ( $10,8 \text{ g.cm}^{-3}$ ), le volume  $V$  de chaque fragment est calculé :

$$V = \frac{m}{\rho} \quad \text{Eq. II-18}$$

Les fragments sont ensuite assimilés à des cubes ou à des sphères. Dans le cas du cube, le volume permet de calculer l'arête  $a$  du cube puis sa surface  $S$ . Pour la sphère, le volume permet de déduire le rayon  $r$  puis la surface  $S$ .

Cas du cube :

$$a = \sqrt[3]{V} \quad \text{Eq. II-19}$$

$$S = 6 \cdot a^2 \quad \text{Eq. II-20}$$

Cas de la sphère :

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V}{4 \cdot \pi}} \quad \text{Eq. II-21}$$

$$S = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \quad \text{Eq. II-22}$$

Le Tableau II-12 présente, pour chaque lot, les masses et les surfaces cubiques ou sphériques calculées pour chaque fragment et totales. La surface calculée est différente selon la géométrie de fragment considérée, par exemple elle est plus élevée si on assimile les fragments à des cubes plutôt qu'à des sphères. Dans sa thèse, Muzeau [2] a également calculé la surface de fragment de combustible à partir de quatre méthodes différentes menant à quatre résultats différents. La géométrie exacte des fragments étant inconnue, il existe donc un doute sur la valeur de la surface calculée à partir de la masse des fragments. De plus, ce calcul ne prend en compte ni la rugosité initiale de la surface (via un facteur de rugosité), ni l'évolution de cette surface au cours de la lixiviation (dissolution, ouverture des joints de grains, etc.).

L'analyse BET permet de déterminer la surface spécifique d'un échantillon par adsorption d'une couche mono moléculaire d'un gaz (ex : azote) et serait intéressante dans notre cas. Cependant, la très forte radioactivité des fragments de combustible nécessite que l'appareil soit installé en caisson blindé. Un tel équipement n'est pas disponible sur l'installation et un transfert de combustible irradié reste une opération très longue et contraignante à mettre en œuvre. Ce type d'analyse n'a donc pas été possible à réaliser dans cette thèse.



Cependant, on remarque que si l'on considère une géométrie identique, les deux lots de fragments présentent des surfaces calculées assez proches (Tableau II-12). Sachant que ces deux lots de fragments ont un historique de préparation identique et des surfaces similaires, leur comparaison reste donc légitime.

Tableau II-12 : Surfaces des fragments de combustible calculées pour des géométries de fragments sphériques ou cubiques à partir des masses des fragments.

Fragments	MOx47-COx			MOx47-COx-fer		
	Masse (g)	Surface cube (cm <sup>2</sup> )	Surface sphère (cm <sup>2</sup> )	Masse (g)	Surface cube (cm <sup>2</sup> )	Surface sphère (cm <sup>2</sup> )
1	0,2210	0,449	0,362	0,1430	0,336	0,271
2	0,1390	0,330	0,266	0,1420	0,334	0,269
3	0,0900	0,247	0,199	0,1480	0,344	0,277
4	0,0890	0,245	0,197	0,0870	0,241	0,194
5	0,0920	0,250	0,202	0,0590	0,186	0,150
6	0,0590	0,186	0,150	0,0830	0,234	0,188
7	0,0610	0,190	0,153	0,0680	0,205	0,165
8	0,0380	0,139	0,112	0,0590	0,186	0,150
9	0,0360	0,134	0,108	0,0630	0,194	0,157
10	0,0310	0,121	0,098	0,0660	0,201	0,162
11	0,0490	0,164	0,133	0,0340	0,129	0,104
12	0,0300	0,119	0,096	0,0530	0,173	0,140
13	0,0280	0,113	0,091	0,0490	0,164	0,133
14	0,0310	0,121	0,098	0,0500	0,167	0,134
15	0,0240	0,102	0,082	0,0120	0,064	0,052
16	0,0290	0,116	0,093	0,0280	0,113	0,091
17	0,0230	0,099	0,080	0,0290	0,116	0,093
18	0,0310	0,121	0,098	0,0170	0,081	0,065
19	0,0200	0,090	0,073	0,0220	0,096	0,078
20	0,0150	0,075	0,060	0,0200	0,090	0,073
21	0,0140	0,071	0,057	-	-	-
Total	1,16	3,483	2,807	1,22	3,655	2,946
Surface spécifique (cm <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	-	3,00	2,42	-	3,00	2,41

### 5.3.3. Discussion sur la surface et sur le choix de l'expression des relâchements en radionucléides

La manière de représenter les résultats expérimentaux reste une question essentielle et il est nécessaire à ce stade d'apporter des précisions. L'altération par l'eau implique des réactions de surface et il est donc à priori légitime d'intégrer la surface réactive et accessible à l'eau dans l'expression des résultats expérimentaux. Néanmoins, la prise en compte de la surface dans l'interprétation des résultats expérimentaux soulève plusieurs questions et problèmes dans le cas des matériaux poly-cristallins irradiés en réacteur. Des discussions dans le cadre du projet européen Micado (Model Uncertainty for the Mechanism of Dissolution of Spent Fuel in Nuclear Waste Repository [48]) ont permis de proposer pour le combustible irradié et ses simulants des valeurs de surfaces spécifiques dépendant de la nature des objets étudiés (tronçons gainés, fragments, poudres...) et de leur historique d'irradiation. Ainsi, en appliquant un facteur de forme de 3, la surface spécifique de nos fragments se situe autour de 8 à 9  $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  en accord avec les valeurs retenues et préconisées au niveau international. L'intérêt de disposer de telles valeurs est de pouvoir comparer entre elles des données expérimentales (vitesses d'altération notamment) pouvant provenir de différents organismes et laboratoires. Cependant, il convient de se poser la question de la signification de la vitesse calculée : s'agit-il d'une vitesse intrinsèque de dissolution ou d'une vitesse apparente dépendant de l'échantillon étudié ? Et au final, dans quelle mesure l'introduction de la surface n'introduit-elle pas une incertitude supplémentaire pouvant conduire à biaiser les résultats expérimentaux ? La réflexion menée par Hanson & Stout [49] sur des combustibles ATM illustre la difficulté rencontrée car selon le mode de représentation choisi (vitesse faisant intervenir la surface ou fraction relâchée journalière ne faisant pas intervenir la surface) les résultats sont foncièrement différents (Figure II-16). Ainsi, l'introduction de la surface conduit à un comportement particulier du combustible ATM105 alors que la prise en compte des fractions relâchées montre un comportement très semblable pour tous les combustibles. Sans réellement trancher, les auteurs préconisent de privilégier les deux modes de représentation (pertes de masse avec la surface et fractions relâchées basées sur les masses).

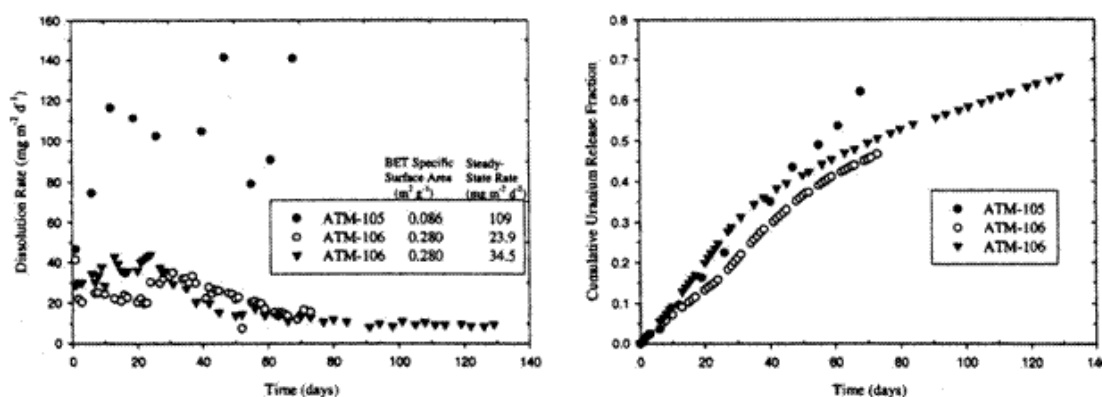


Figure II-16 : Vitesses de dissolution de combustible irradié dans l'eau à pH = 3 (obtenu par ajout de  $\text{HNO}_3$ ) à 25°C [49].

En général, d'un point de vue méthodologique l'estimation de la surface pour les études relatives au combustible irradié introduit le plus souvent un biais et rend les comparaisons difficiles pour les raisons suivantes :

- Les combustibles présentent le plus souvent des historiques d'irradiation et de lixiviation très variés (étapes de prélavage, etc.),
- Les mesures BET sont limitées car les équipements disponibles en caissons blindés sont rares. De plus, une mesure BET renseigne sur la surface accessible au gaz et pas nécessairement sur celle accessible à l'eau (accessibilité aux joints de grains, à la porosité, etc.). Les essais sur des poudres ayant une granulométrie proche de celle du grain (sans joint de grains) sont également difficiles à mettre en œuvre en caisson blindé.
- En fonction des conditions (oxydantes ou réductrices) la surface peut aussi évoluer différemment au cours des tests par ouverture des joints de grains, etc.

Pour toutes ces raisons, nous avons choisi pour le combustible irradié étudié dans le cadre de cette thèse de représenter au cours du temps l'évolution des concentrations et des fractions relâchées en solution (FIAP). Il sera possible de comparer les fractions relâchées entre elles pour les différentes expériences car nous pouvons considérer que les surfaces spécifiques sont proches entre les lots de fragments puisque ceux-ci proviennent du même tronçon de combustible, ont des masses et morphologies similaires et ont tous le même historique (irradiation et prélavages). Les surfaces géométriques calculées précédemment sont données à titre indicatif mais ne peuvent pas être utilisées pour calculer une vitesse de dissolution intrinsèque du matériau (vitesse apparente éventuellement) et cette réserve est d'autant plus importante que les fragments ont été prélevés en conditions oxydantes pour éliminer les inventaires labiles (joints de grains) et pouvoir suivre le relâchement des produits de fission localisés dans les grains de la céramique. D'un point de vue méthodologique et à des fins de comparaison, il est donc essentiel d'avoir des fragments similaires pour chaque lot sachant que la surface réactive se situe entre la surface géométrique de ces fragments et celle d'une poudre (joints de grains accessibles) après l'étape de pré-lixiviation.

Pour les pastilles frittées non irradiées en réacteur, l'incertitude est moindre et le calcul d'une perte de masse et d'une vitesse sont envisageables. Néanmoins, comme nous le verrons la surface est susceptible d'évoluer au cours de la lixiviation, notamment pour les conditions les plus agressives (conditions oxydantes ou très acides [50]), ce qui sera moins vrai en conditions réductrices.

# **III. MODELISATION DES PROCESSUS GEOCHIMIQUES**



# 1. INTRODUCTION AUX CODES DE CALCUL CHESS ET HYTEC

## 1.1. Le code géochimique CHESS

Le code géochimique CHESS (Chemical Equilibrium of Species ans Surfaces) développé par l'école des Mines de Paris permet de calculer la spéciation chimique en solution aqueuse [51]. Les calculs sont réalisés à l'équilibre thermodynamique avec la possibilité d'intégrer des cinétiques de réaction. Les principales réactions considérées dans le code sont les réactions de précipitation et dissolution des minéraux, d'oxydo-réduction, de complexation, de sorption et d'échange ionique. Le code prend en compte de très nombreuses espèces telles que les minéraux, les colloïdes, les espèces aqueuses et sorbées, les gaz, etc. Pour cela, il s'appuie sur une base de données contenant des réactions chimiques et données pour des centaines d'espèces : espèces de base (servant à définir toutes les autres espèces), espèces aqueuses, minéraux, gaz, espèces redox, colloïdes, espèces adsorbées.

Dans le cadre de cette thèse, les réactions de précipitation/dissolution, d'oxydo-réduction et de complexation sont les plus importantes vis-à-vis de la chimie du système étudié.

### 1.1.1. Réactions de précipitation et dissolution

Les équilibres de précipitation/dissolution sont régis par une réaction chimique de type :



La constante d'équilibre  $K_s$  (sans unité) de cette réaction est définie par :

$$K_s = (a_A)^x \cdot (a_B)^y = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} \quad \text{Eq. III-2}$$

Avec :

- $a_A$  et  $a_B$  : activités respectives des espèces A et B (sans unité) ;
- $x$  et  $y$  : coefficients stœchiométriques des espèces A et B (sans unité) ;
- $\Delta_r G^0$  : énergie libre standard de la réaction ( $\text{J.mol}^{-1}$ ) ;
- $R$  : constante universelle des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) ;
- $T$  : température (K).

L'indice de saturation SI permet de prédire la précipitation ou dissolution d'un minéral :

- $SI > 0$  : le minéral précipite ;
- $SI = 0$  : équilibre thermodynamique ;
- $SI < 0$  : le minéral se dissout.

Il est calculé selon la formule suivante (avec PAI : produit des activités ioniques) :

$$SI = \log \left( \frac{PAI}{K_s} \right) \quad \text{Eq. III-3}$$

Des cinétiques peuvent également être introduites sur les réactions de précipitation et dissolution selon une loi de type :

$$\frac{d[M]}{dt} (\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}) = k.A_v.(a_i)^n \left( \left( \frac{PAI}{K_s} \right) - 1 \right) \quad \text{Eq. III-4}$$

Avec :

- [M] : concentration du minéral M ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) ;
- k : constante cinétique intrinsèque ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) ;
- $A_v$  : surface volumique du minéral ( $\text{m}^2.\text{L}^{-1}$ ) et  $A_v = A_s.[M]$  avec  $A_s$  la surface spécifique du minéral ( $\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$ ) ;
- $(a_i)^n$  : dépendance de la vitesse sur l'activité de l'espèce i ( $n > 0$  : effet catalyseur,  $n < 0$  : effet inhibiteur) ;
- $(PAI/K_s) - 1$  : exprime l'éloignement à l'équilibre de façon semblable à l'indice de saturation (si  $PAI > K_s$  : précipitation, si  $PAI < K_s$  : dissolution).

### 1.1.2. Réactions d'oxydo-réduction

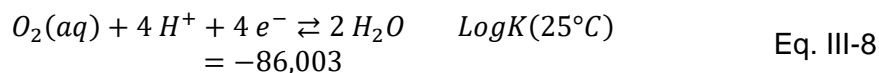
Une réaction d'oxydo-réduction est caractérisée par un échange d'électrons entre une espèce oxydante et une espèce réductrice :



L'espèce oxydante  $Ox_1$  capte un ou des électron(s) du réducteur  $Red_2$  et oxyde celui-ci en  $Ox_2$ . Parallèlement, l'oxydant  $Ox_1$  est réduit en réducteur  $Red_1$ . Cette réaction est en fait la somme de deux demi-réactions de deux couples oxydant/réducteur ( $Ox_1/Red_1$  et  $Ox_2/Red_2$ ) :



Dans le cas de CHESS, une de ces deux demi-réactions est celle du couple redox  $O_2(\text{aq})/H_2O$  où  $O_2(\text{aq})$  est réduit en  $H_2O$  :



Prenons l'exemple du couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  dont la demi-réaction est :





La réaction redox est alors introduite dans CHESS sous la forme :



Ainsi, l'électron n'apparaît pas dans CHESS. Ceci se justifie par le fait qu'une concentration d'électrons libres en solution est peu probable car le transfert d'électrons est très rapide. La constante de réaction K peut alors s'écrire de façon similaire à celle des réactions de précipitation/dissolution (avec  $a_i$  : activité de l'espèce i sans unité), ce qui donne pour l'exemple du fer :

$$K = \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}} \cdot (a_{O_2(aq)})^{\frac{1}{4}} \cdot a_{H^{+}}} \quad \text{Eq. III-11}$$

### 1.1.3. Réactions de complexation et acido-basiques

Les réactions de complexations interviennent entre un cation de x charges positives (noté  $M^{x+}$ ) et un ou des ligand(s) de y charges négatives (noté  $L^{y-}$ ) qui s'associent pour former un complexe cation-ligand :



La constante K de la réaction présente une expression semblable aux constantes des réactions de précipitation/dissolution et d'oxydo-réduction présentées précédemment :

$$K = \frac{a_{ML_n^{(x-ny)+}}}{a_{M^{x+}} \cdot (a_{L^{y-}})^n} \quad \text{Eq. III-13}$$

Les réactions acido-basiques fonctionnent sur le même principe que les réactions de complexation mais le ligand est remplacé par un proton  $H^{+}$  :



La constante K de la réaction s'exprime alors :

$$K = \frac{a_{AH_n^{(n-x)+}}}{a_{A^{x-}} \cdot (a_{H^{+}})^n} \quad \text{Eq. III-15}$$

## 1.2. Le code de transport réactif HYTEC

Le code HYTEC développé par l'Ecole des Mines de Paris [52] permet de simuler le transport réactif des espèces chimiques par couplage avec CHESS. Le code CHESS décrit au paragraphe précédent gère la chimie du système, tandis que le module R2D2 de HYTEC contrôle le transport des espèces. Les modules R2D2 et CHESS sont couplés par une approche séquentielle itérative.

Le système est découpé dans l'espace grâce à un maillage permettant de représenter des zones de différentes compositions. Dans chaque maille, HYTEC résout par itération jusqu'à convergence l'équation de transport réactif prenant en compte la diffusion, la dispersion et le transfert advectif des espèces en solution. Dans cette étude, seule la diffusion des espèces est prise en compte et HYTEC résout alors l'équation suivante :

$$\frac{\partial \omega C_i}{\partial t} + \frac{\partial \omega \overline{C}_i}{\partial t} = \text{div} \left( (De(\omega) \overrightarrow{\text{grad}} C_i) \right) \quad \text{Eq. III-16}$$

Avec :

- $C_i$  : concentrations mobiles en solution ( $\text{mol.L}^{-1}$  ou  $\text{mol.m}^{-3}$ ) ;
- $\overline{C}_i$  : concentrations fixées (sorption, phases solides, etc.) ( $\text{mol.L}^{-1}$  ou  $\text{mol.m}^{-3}$ ) ;
- $\omega$  : porosité locale du milieu poreux (sans unité) ;
- $De$  : coefficient de diffusion effective ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ).

## 2. BASE DE DONNEES UTILISEE

La base de données thermodynamiques « ThermoChimie » développée par l'Andra a été utilisée dans cette thèse [53]. Cette base a été spécialement conçue pour les études de stockage géologique français dans le Callovo-Oxfordien. Elle contient ainsi des données sur les composants intéressants vis-à-vis du stockage tels que les radioéléments, les argiles (de la roche ou de scellement), les matériaux cimentaires, etc.

La base de données ThermoChimie est donc intéressante pour cette étude puisqu'elle comprend de nombreuses données sur les radioéléments, dont les dernières mises à jour issues de la NEA concernant U, Pu et Am [54], mais également sur les produits de corrosion ferreux ou ferriques de l'acier tels que les oxy-hydroxydes, les carbonates, etc.

La base ThermoChimie a été complétée par l'ajout de certaines espèces importantes dans le cadre de ces travaux. Les réactions chimiques et le calcul des constantes sont détaillés ci-après. Le Tableau III-1 répertorie les phases minérales prises en compte dans les modélisations dont le choix est discuté dans cette section. La base de données ainsi complétée et le code CHESS HYTEC ont été utilisés à la fois pour

le tracé des diagrammes de solubilité ainsi que pour le modèle de chimie-transport adapté à notre système.

Tableau III-1: Constantes thermodynamiques de formation à 25°C des minéraux considérés dans les modélisations.

Minéral	Réaction de formation	LogK (25°C)
Uraninite $\text{UO}_2(\text{cr})$	$\text{U}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2 + 4 \text{H}^+$	4,850*
$\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$	$\text{U}^{4+} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 4 \text{H}^+$	-1,500 ou -0,600**
$\text{UO}_2$ dopé Pu	$0,997 \text{U}^{4+} + 0,003 \text{Pu}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O} = (\text{U}_{0,997}\text{Pu}_{0,003})\text{O}_2 + 4 \text{H}^+$	4,870 ou - 500***
Coffinite(am)	$\text{U}^{4+} + \text{H}_4(\text{SiO}_4) = \text{U}(\text{SiO}_4) + 4 \text{H}^+$	1,500
$\text{UO}_{2,25}$	$\text{U}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O} + 0,125 \text{O}_2(\text{aq}) = \text{UO}_{2,25} + 4 \text{H}^+$	11,748
Haiweeite	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{UO}_2^{2+} + 6 \text{H}_4(\text{SiO}_4) = \text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 4 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{H}^+$	7,041
Uranophane	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{UO}_2^{2+} + 2 \text{H}_4(\text{SiO}_4) + 5 \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3(\text{OH}))_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 6 \text{H}^+$	-9,420
Soddyite	$2 \text{UO}_2^{2+} + \text{H}_4(\text{SiO}_4) + 2 \text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4 \text{H}^+$	-3,900(synt1) ou -6,430(synt2)
Schoepite	$\text{UO}_2^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$	-5,960
Studtite	$\text{UO}_2^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) = (\text{UO}_2)\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$	2,872
$\text{PuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$	$\text{Pu}^{4+} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{PuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 4 \text{H}^+$	2,370
$\text{PuO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{PuO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{PuO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2 \text{H}^+$	-5,500
Fe_metal (corrosion anoxique)	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 = \text{Fe} + 2 \text{H}^+$	-500***
Goethite	$\text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{FeO}(\text{OH}) + 3 \text{H}^+$	-0,390
Magnétite	$2 \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8 \text{H}^+$	-10,410*
Chukanovite	$2 \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 + 2 \text{H}^+$	-2,057
Sidérite	$\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{FeCO}_3$	10,800
Calcite	$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3$	8,480
Aragonite	$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3$	8,310
Strontianite	$\text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{SrCO}_3$	9,270

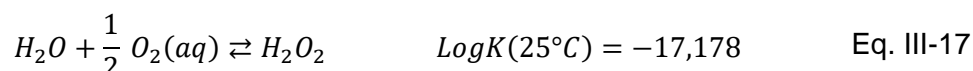
\* Précipitation interdite dans les calculs, avec suivi de l'indice de saturation.

\*\* Voir discussion paragraphe 2.2.2.1.

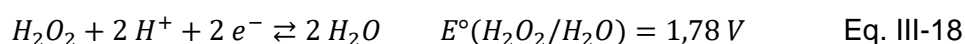
\*\*\* LogK arbitraire pour imposer un contrôle uniquement cinétique (voir paragraphe 3.1.3).

## 2.1. L'espèce radiolytique $H_2O_2(aq)$

La radiolyse de l'eau provoquée par l'irradiation provenant du combustible mène à la formation d'une multitude d'espèces radiolytiques telles que  $H_2O_2$ ,  $OH^\bullet$ ,  $HO_2^\bullet$  etc. Cependant, l'espèce oxydante  $H_2O_2(aq)$  est considérée comme la plus importante vis-à-vis de la dissolution oxydante du combustible [7]. Sans cette espèce dans la base de données, la dissolution oxydante de l' $UO_2$  sous irradiation ne peut donc pas être modélisée. Elle a alors été ajoutée dans la base de données selon la réaction de formation suivante :



La constante de formation K a été calculée à partir du potentiel standard  $E^\circ$  du couple relatif à la réaction suivante :



L'énergie libre de réaction standard ( $\Delta rG^\circ$ ) de la réaction III-18 a été calculée à l'aide de la formule ci-dessous :

$$\Delta rG^\circ = -n.E^\circ.F \quad \text{Eq. III-19}$$

Ceci permet ensuite de calculer la constante K de la réaction III-18 à l'aide de l'équation III-2. Finalement, par combinaison des réactions III-8 et III-18, la constante K de la réaction III-17 a pu être obtenue.

## 2.2. Les espèces de l'uranium

### 2.2.1. Les phases minérales de l'uranium

#### 2.2.1.1. Sélection des phases solides d'uranium considérées pour les modélisations

L'eau synthétique du COx contient les éléments Ca, Mg, Sr, K, Na, et Si ainsi que des ions chlorures, sulfates et carbonates en quantités importantes. Les phases secondaires de l'uranium possibles par rapport à la composition de l'eau synthétique du COx sont donc très nombreuses.

En milieu réducteur, l'uraninite ( $UO_2$ ) et la coffinite ( $USiO_4$ ) sont les deux phases les plus importantes dans nos conditions. En effet, ce sont les deux phases minérales les plus stables de l'uranium (IV) en milieu réducteur [55]. La coffinite est difficile à synthétiser en laboratoire car sa précipitation nécessite des conditions très précises [56], cependant elle est abondante dans la nature en milieu réducteur par exemple

sur le plateau du Colorado (USA) [57], à Cigar Lake (Canada) [58] ou à Oklo (Gabon) [59].

En milieu oxydant, les principaux oxydes et hydroxydes sélectionnés pour la modélisation sont  $\text{UO}_{2,25}$  et la schoepite ( $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Des hydroxydes d'uranyle de la famille de la schoepite sont souvent les phases secondaires initiales observées lors de la corrosion de  $\text{UO}_2$  en milieu oxydant [60] [61] [62].

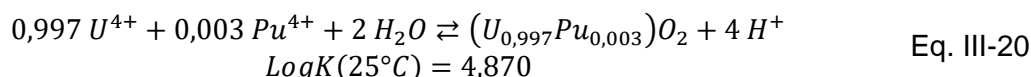
Les phases secondaires d'uranyle observées dans la nature et possibles par rapport à la composition de l'eau synthétique du COx sont nombreuses mais les caractérisations de surface réalisées suite aux expériences de lixiviation ont permis de réduire la liste aux espèces contenant Ca et/ou Si : la haiweeite ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), l'uranophane ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3(\text{OH}))_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), et la soddyite ( $(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). La haiweeite a été observée dans la nature comme phase secondaire d'uranium dans des environnements riches en Si et Ca tels que les granites, les pegmatites, etc. [63] [64] [65]. Comme l'haiweeite, l'uranophane peut apparaître dans des minerais d'uranium également riches en Si et Ca [65] [66]. La soddyite est parfois rencontrée dans les environnements riches en silicium par exemple comme produit d'altération de l'uraninite [62] [67] ou dans des sédiments contaminés en uranium [68]. L'uranophane et la soddyite ont aussi été observés dans des expériences de corrosion de  $\text{UO}_2$  de plusieurs années en eau de nappe à 90 °C [61].

Le peroxyde d'uranyle appelé studtite ( $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) a également été pris en compte car il peut précipiter en milieu très oxydant en présence de fortes concentrations de  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ . Ceci pourrait être le cas à l'interface combustible-eau lors du stockage en raison de l'irradiation provenant du colis et provoquant la radiolyse de l'eau environnante. La studtite a par exemple été observée lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$  [69] et de  $\text{UO}_2$  sous irradiation externe [70], ainsi qu'à la surface de combustible irradié lors de sa corrosion en eau pure [71].

L'uraninite,  $\text{UO}_{2,25}$ , la schoepite, la coffinite, la soddyite et l'uranophane étaient déjà présents dans la base de données ThermoChimie. Le matériau  $\text{UO}_2$  dopé Pu utilisé dans les expériences de lixiviation réalisées dans cette thèse, la haiweeite et la studtite étaient absents de la base de données et ont dû y être introduits. Les calculs des constantes de formation de ces phases sont détaillés ci-dessous.

#### 2.2.1.2. Calcul de la constante de formation de $\text{UO}_2$ dopé Pu

Une phase «  $\text{UO}_2$  dopé Pu » a été créée afin de représenter les simulants de combustible UOX ( $\text{UO}_2$  50 ans et  $\text{UO}_2$  10000 ans) utilisés dans les expériences de lixiviation. Il s'agit d'une solution solide supposée idéale composée de  $\text{UO}_2$  et de  $\text{PuO}_2$  respectivement à 99,7 % et 0,3 % molaires (soit des fractions molaires de 0,997 et 0,003) dont la réaction de formation est :



La constante K de la réaction a été déterminée à partir de l'énergie libre standard de la réaction ( $\Delta rG^\circ$  en J.mol<sup>-1</sup>) qui peut être calculée d'après l'équation III-2.

L'énergie libre standard de réaction a été calculée à partir des énergies libres standards de formation des espèces à 25°C ( $\Delta fG^\circ$  en J.mol<sup>-1</sup>) :

$$\Delta rG^\circ = \sum x_i \cdot \Delta fG^\circ_{\text{produits}} - \sum x_i \cdot \Delta fG^\circ_{\text{réactifs}} \quad \text{Eq. III-21}$$

Avec  $x_i$  : coefficients stœchiométriques (sans unité).

Les énergies libres standards de formation des espèces  $U^{4+}$  (-529,860 kJ.mol<sup>-1</sup>),  $Pu^{4+}$  (-477,988 kJ.mol<sup>-1</sup>),  $H_2O(l)$  (-237,140 kJ.mol<sup>-1</sup>) et  $H^+$  (0,000 kJ.mol<sup>-1</sup>) sont issues des données de la NEA [54]. L'énergie libre standard de formation de la solution solide  $(U_{0,997}Pu_{0,003})O_2$  a été calculée à partir des énergies libres standards de formation de  $UO_2$  et  $PuO_2$  selon la formule suivante (issue de [72]) :

$$\begin{aligned} \Delta fG_{\text{solution solide}} &= (1 - x) \cdot \Delta fG_{\text{min1}} + x \cdot \Delta fG_{\text{min2}} \\ &+ RT \cdot (1 - x) \cdot \ln(\lambda_1(1 - x)) + RT \cdot x \cdot \ln(\lambda_1 \cdot x) \end{aligned} \quad \text{Eq. III-22}$$

Avec :

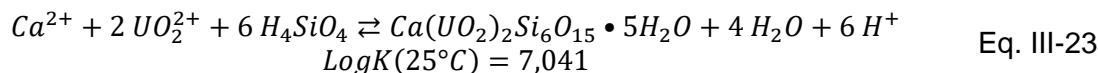
- $\Delta fG_{\text{min1}}$  : énergie libre standard du minéral majoritaire c'est-à-dire  $UO_2$  (-1031,833 kJ.mol<sup>-1</sup> [54]) ;
- $\Delta fG_{\text{min2}}$  : énergie libre standard du minéral minoritaire c'est-à-dire  $PuO_2$  (-998,113 kJ.mol<sup>-1</sup> [54]) ;
- $x$  : fraction molaire du minéral minoritaire  $PuO_2$  (c'est-à-dire  $x = 0,003$ ) ;
- $R$  : constante universelle des gaz parfaits (8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) ;
- $T$  : température (K) ;
- $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  : coefficients d'activité de min1 et min2 (sans unité).

La solution solide est considérée comme idéale, donc  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont égaux à 1. L'énergie libre standard de formation de  $(U_{0,997}Pu_{0,003})O_2$  calculée est donc de -1029,0 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Dans les calculs géochimiques CHESS, l'application directe de cette constante thermodynamique (très proche de celle de l'uraninite bien cristallisée) et de la base de données ThermoChimie conduit à des teneurs en U(IV) dissous trop faibles de quatre ordres de grandeur par rapport aux données expérimentales (section 3.2.1.2). Un bon accord avec les expériences en conditions réductrices a été obtenu en laissant la dissolution de la matrice  $(U_{0,997}Pu_{0,003})$  sous contrôle cinétique (logK de -500) et la précipitation secondaire de  $UO_2 \cdot 2H_2O(am)$ , comme discuté à la section 2.2.2.1.

### 2.2.1.3. Sélection de la constante de formation de la haiweeite

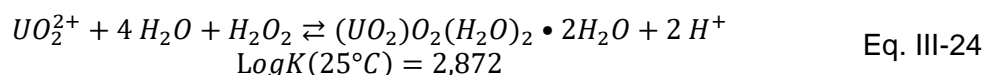
La haiweeite est un silicate d'uranyle contenant également du calcium de formule  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Ce minéral a été ajouté dans la base de données « ThermoChimie » selon la réaction :



La constante de cette réaction est tirée de la base de données EQ3/6 [73].

### 2.2.1.4. Sélection de la constante de formation de la studtite

La studtite est un peroxyde d'uranyl de formule chimique  $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dont la réaction de formation est donnée ci-dessous :



La constante K de cette réaction a été estimée à partir de la moyenne des constantes de solubilité de la studtite mesurées par Kubatko et al. [74] et dont les résultats étaient également en accord avec ceux de Sattonnay et al [75].

## 2.2.2. Les espèces de l'uranium

### 2.2.2.1. La phase $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$

Au début de la thèse, la base de données Chess écrites d'après les anciennes données de la NEA [76] était utilisée. Le passage à la base de données ThermoChimie a été effectué au cours de la thèse pour prendre en compte les données de la mise à jour de la NEA [54]. Après le changement de base de données, la solubilité de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  calculée avec la base de données ThermoChimie ( $0,8 \mu\text{g.L}^{-1}$  soit  $3,2 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ ) était un peu plus élevée que nos données expérimentales ainsi que celles de la littérature.

Par exemple, sur la Figure III-1 issue de la revue bibliographique de Neck & Kim [77] la limite de solubilité de  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  est à  $0,8 \mu\text{g.L}^{-1}$  (pour  $\text{pH} > 6$ ) en accord avec les données de la NEA et comme pour la base de données ThermoChimie. Des valeurs de solubilité de  $\text{UO}_2$  en fonction du pH issues de la littérature ont également été reportées sur le graphique par les auteurs. Nos concentrations en uranium expérimentales obtenues lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  réf en eau synthétique du COx ont aussi été ajoutées sur cette figure. Nos données ainsi que celles de la littérature sont proches de la limite de solubilité de  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  mais se situent principalement dans la gamme d'incertitudes inférieure dont la limite basse est à  $0,08 \mu\text{g.L}^{-1}$  (soit  $3,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ ).



Afin d'être plus représentatifs des données de la littérature et de nos données expérimentales, le LogK de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  a été légèrement modifié pour rendre cette phase un peu plus stable et abaisser sa limite de solubilité à  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  (soit  $4,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Ainsi, LogK = -1,500 (à 25°C) de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  initialement dans ThermoChimie a été remplacé par LogK = -0,600 (à 25°C).

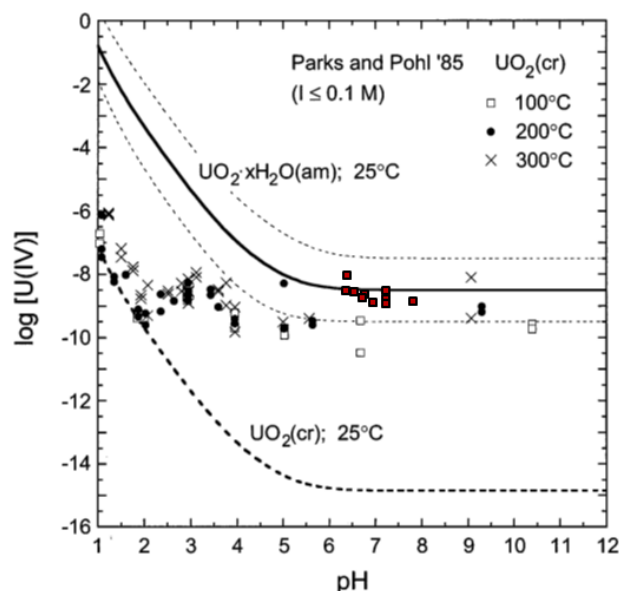


Figure III-1 : Solubilité de  $\text{UO}_2$  à 100, 200 et 300 °C (données issues de [78]) comparée aux équilibres avec  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  (courbe pleine) et  $\text{UO}_2(\text{cr})$  (courbe en tirets) à 25°C [77]. Les courbes en pointillés représentent la gamme d'incertitude de la solubilité de  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ . Nos concentrations en uranium expérimentales mesurées lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  réf en eau synthétique du  $\text{CO}_x$  sont reportées sur le graphique (carrés rouges).

#### 2.2.2.2. Les complexes ternaires aqueux Ca-U- $\text{CO}_3$

Depuis quelques années, deux complexes ternaires Ca-U- $\text{CO}_3$  ont fait leur apparition dans la littérature,  $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$  et  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$  [79] [80] [81].

Cependant, ces complexes présents dans la base de données ThermoChimie ont été exclus des calculs de modélisation car ils sont très fortement prépondérants dans la spéciation de l'uranium en solution et font augmenter considérablement les solubilités des phases d'uranyle.

Peu de données existent sur ces complexes et des incertitudes règnent encore sur leur constante de formation. Celles intégrées dans la base de données ThermoChimie proviennent de l'étude de Dong et al [82], mais d'autres auteurs [83] [84] [81] donnent des valeurs plus ou moins proches selon les études. De plus, ces espèces ne sont pas intégrées dans la mise à jour de la base de données de la NEA [54] qui est la référence pour le domaine du nucléaire. Leur étude fait également l'objet de thèses en cours. Pour toutes ces raisons, ils ne sont pas pris en compte dans les calculs de modélisation réalisés dans cette thèse.

## 2.3. Les espèces du plutonium

Les phases secondaires du plutonium considérées sont les principaux hydroxydes de Pu dont le choix a été basé sur les articles de Neck et al. [85] [86].

Dans la revue bibliographique des solubilités des hydroxydes de plutonium de Neck et al. [85], les auteurs expliquent que  $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{cr})$  n'est stable qu'en milieu réducteur et proche de la limite de stabilité de l'eau. Dans des conditions moins réductrices, l'hydroxyde de Pu(IV)  $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$  est privilégié.

$\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$  correspond dans la base de données ThermoChimie à  $\text{PuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  dont la constante de formation ( $\text{LogK} = 2,370$  voir Tableau III-1) est issue de la base de données de la NEA [54] et est en accord avec les données thermodynamiques sélectionnées par Neck et al. [85].

L'hydroxyde de Pu(VI) de formule  $\text{PuO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$  est également pris en compte. Sa constante de formation incluse dans la base ThermoChimie ( $\text{LogK} = -5,500$  voir Tableau III-1) provient de la base de la NEA [87] [54] et est en accord avec les données de Neck et al. [85].

## 2.4. Les espèces du fer

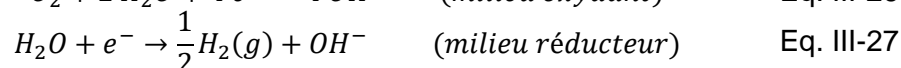
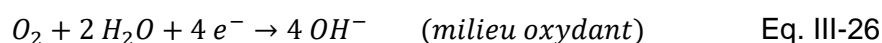
Pour rappel, le fer est introduit dans les expériences de lixiviation sous forme de lame de fer métallique pure de façon à simuler le conteneur de stockage géologique en acier. Sa corrosion au cours des lixiviations ainsi que les possibles précipitations de phases secondaires à base de fer doivent donc être intégrées dans les modélisations.

### 2.4.1. Corrosion anoxique du fer

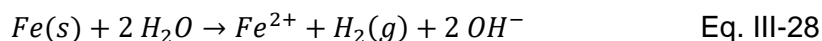
La corrosion du fer est un phénomène électrochimique. L'oxydation (dissolution) anodique du fer est exprimée par la  $\frac{1}{2}$  équation suivante :



Elle est compensée par la réduction cathodique de  $\text{O}_2$  en milieu oxydant ou de  $\text{H}_2\text{O}$  en milieu réducteur selon les  $\frac{1}{2}$  équations :

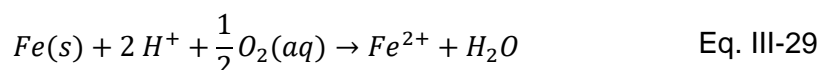


En milieu réducteur comme celui attendu dans le stockage géologique, la corrosion du fer s'exprime alors selon la réaction suivante :

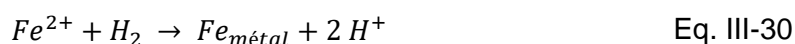


Les expériences de lixiviation sont réalisées dans des réacteurs sous pression d'argon pour s'affranchir de la présence d'oxygène afin de représenter au mieux les conditions réductrices du stockage géologique. C'est donc également cette réaction de corrosion du fer qui est attendue dans les expériences de lixiviation.

Cependant, dans la base de données ThermoChimie, la corrosion du fer est exprimée pour un milieu oxydant d'après la réaction suivante :



Les expériences de lixiviation étant menées en absence d'oxygène (hormis celui pouvant être issu de la radiolyse), il n'y a pas d' $O_2(aq)$  introduit initialement dans les modélisations de ces expériences. La corrosion du fer ne peut donc pas se produire à partir de la réaction III-29 présente dans la base de données faisant intervenir  $O_2(aq)$ . Il faut alors introduire dans la base de données une seconde réaction de corrosion du fer, cette fois-ci exprimée pour un milieu anoxique (attention : écrite dans le sens de formation de Fe métal dans la base de données) :



La constante de cette réaction est fixée arbitrairement à -500,000 pour que la corrosion du fer soit toujours spontanée (c'est-à-dire ici réaction spontanée dans le sens indirect) et contrôlée cinétiquement (voir 3.1.3). L'espèce  $H_2$  produite a également été découplée du redox (voir section 2.6).

#### **2.4.2. Revue bibliographique des phases secondaires du fer pouvant apparaître en conditions de stockage géologique**

La réaction de corrosion anoxique du fer (équation III-28) attendue dans le cadre du stockage géologique du combustible (et également dans les expériences de lixiviation de cette thèse) libère des ions  $Fe^{2+}$  en solution. Les ions  $Fe^{2+}$  libérés peuvent ensuite précipiter pour donner différentes phases secondaires selon les conditions du milieu. A l'heure actuelle, il n'est pas encore clair quel produit de corrosion du fer apparaîtra lors du stockage, mais les études menées sur le sujet permettent d'obtenir une idée des meilleurs candidats.

Depuis quelques années, des études sont menées sur des analogues archéologiques de corrosion. Il s'agit d'objets archéologiques métalliques enfouis et corrodés depuis plusieurs centaines d'années dans les sols. Des produits de corrosion sont apparus à leur surface, leur nature dépendant des conditions du milieu dans lequel l'objet était enfoui. La caractérisation de ces produits de corrosion peut

être intéressante pour déterminer les phases se formant par corrosion de longue durée des métaux dans les sols, et ainsi donner une indication des produits susceptibles de se former par corrosion du conteneur en fer lors du stockage du combustible [88]. Le Tableau III-2 présente les phases secondaires observées lors de différentes études sur des analogues archéologiques de corrosion.

*Tableau III-2 : Phases secondaires observées sur des analogues archéologiques de corrosion lors de différentes études. En gras : produits majoritaires.*

Objets corrodés	Milieu de corrosion	Phases secondaires observées	Référence
40 objets archéologiques en acier au carbone	Sols (5 sites, France). $5,7 \leq \text{pH} \leq 8,5$ . Eh : inconnu sauf un légèrement oxydant.	<b>Goethite, magnétite/maghémite.</b> Sidérite, akaganéite, $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ selon concentration en $\text{Ca}^{2+}$ et/ou $\text{Cl}^-$ .	[89]
Objets archéologiques en fer datant de 300 à 600 ans après J-C	Lac ayant évolué en marécage (Danemark), Eh réducteur, pH 6-6,5.	<b>-Sidérite</b> , goethite, ferrihydrite <b>-Goethite</b> , chukanovite, sidérite	[90]
Objets archéologiques, 4 <sup>ème</sup> s. avant J-C	Sols calcaires, site de Torre de la Sal (Espagne)	<b>Goethite, lépidocrocite.</b> Magnétite, hématite, akaganéite, sidérite, jarosite, maghémite.	[91]
Clou en fer	Inconnu (Charente-Maritime, France)	<b>Magnétite, goethite</b> Sidérite, chukanovite, $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , ferrihydrite	[92]

Parallèlement, des études de laboratoire sont également menées sur la corrosion du fer dans des conditions proches de celles du site de stockage du combustible. Le Tableau III-3 présente les résultats de différentes études sur le sujet.

Les analogues archéologiques de corrosion permettent d'étudier des objets corrodés pendant plusieurs centaines d'années dans les sols, ce qui sera le cas du conteneur lors du stockage. Leur milieu d'évolution est cependant peu connu en général, mais cela peut être « compensé » par le grand nombre d'objets qui confère une dimension statistique à l'étude. Les études de laboratoire ne peuvent se dérouler que sur de très courtes périodes par rapport au temps du stockage, mais le milieu de corrosion est mieux connu et maîtrisé [93].

L'association de ces deux types d'étude permet ainsi d'avoir une idée plus précise des produits de corrosion du fer susceptibles de se former lors du stockage. Ainsi, les phases secondaires du fer les plus souvent observées sont la goethite ( $\text{FeOOH}$ ), la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), des green rusts, et des oxyhydroxydes de fer. Certaines phases comme la chukanovite ( $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ) et la sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ) semblent pouvoir se former en présence de carbonates. D'autres minéraux moins communs tels que la greenalite, la cronstedtite, ou  $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  peuvent apparaître dans des conditions très particulières (présence de silice, de chlore, etc.). L'hématite est peu probable car il s'agit d'une phase formée à plus haute température [94].

**Tableau III-3 : Phases secondaires observées lors de la corrosion du fer dans différentes solutions lors de différentes études de laboratoire.**  $GR(CO_3^{2-})$  = green rust carbonaté de formule  $4Fe(OH)_2 \cdot 2Fe(OH)_3CO_3$  ;  $GR(SO_4^{2-})$  = green rust sulfaté de formule  $Fe_4^{II}Fe_2^{III}(OH)_{12}SO_4$ .

Forme du fer	Solution	Phases secondaires observées	Référence
Acier au carbone	Milieu désaéré -NaHCO <sub>3</sub> 3mmol/L -NaHCO <sub>3</sub> 0,1mol/L -NaHCO <sub>3</sub> 1mol/L -NaHCO <sub>3</sub> 3mmol/L + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,03mol/L -NaHCO <sub>3</sub> 0,03mol/L + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,03mol/L	- GR(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ), magnetite - GR(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) - Sidérite - GR(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), GR(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) - GR(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ), chukanovite	[95]
Fer pur (poudre)	Eau pure + argillite du Callovo-Oxfordien, milieu désaéré (Eh<0), T = 90°C.	Magnétite, silicate riche en fer (greenalite ou cronstedtite) ou chlorite	[96]
Poudre de fer (pureté 99%)	Eau de nappe synthétique, milieu anaérobie	Hydroxyde de Fe(II) puis magnétite	[97]
Acier au carbone	Solutions anoxiques de : -1mol/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /NaHCO <sub>3</sub> -0,2mol/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /NaHCO <sub>3</sub> + 0,1mol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -0,2mol/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /NaHCO <sub>3</sub> + 0,1mol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,1mol/L NaCl -0,2mol/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /NaHCO <sub>3</sub> + 0,1mol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 3mol/L NaCl	- FeCO <sub>3</sub> •H <sub>2</sub> O, Fe <sub>3</sub> C - FeCO <sub>3</sub> •H <sub>2</sub> O, GR(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ), Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , GR(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) - GR(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ), Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeCO <sub>3</sub> •H <sub>2</sub> O, GR(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) - GR(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ), FeCO <sub>3</sub> •H <sub>2</sub> O	[98]

### 2.4.3. Sélection des phases secondaires du fer pour les modélisations

La goethite et la magnétite sont l'hydroxyde et l'oxyde du fer les plus communs dans l'environnement et ont donc été incluses dans les modélisations. De plus, la goethite ainsi qu'un de ses polymorphes, appelé akaganéite, ont été observés dans certaines expériences de lixiviation. L'akaganéite n'est pas présente dans la base de données ThermoChimie et peu de données concernant cette phase sont disponibles dans la littérature. Cependant, les constantes de réaction (logK) sont proches pour des polymorphes et la goethite sera donc utilisée pour représenter à la fois sa précipitation et celle de l'akaganéite dans la modélisation.

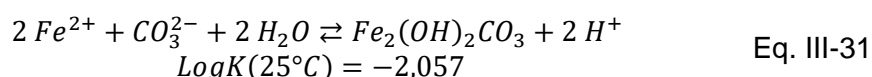
La chukanovite et la sidérite ont été intégrées dans le modèle car l'eau synthétique du COx contient une teneur en carbonates assez élevée ( $2 \cdot 10^{-3}$  M). De plus, la chukanovite a été observée expérimentalement dans cette thèse.

Les minéraux moins communs (cronstedtite, greenalite, etc.) n'ont pas été pris en compte dans les modélisations car l'objectif est avant tout de créer un modèle générique. L'hématite sera également exclue des modélisations car les expériences de lixiviation de cette thèse sont menées à 25°C.

Les données concernant la goethite, la magnétite et la sidérite sont déjà incluses dans la base de données ThermoChimie. Seule la chukanovite est absente de cette base et y a été ajoutée. Le calcul de la constante K de sa réaction de formation est détaillé ci-après.

#### 2.4.4. Calcul de la constante de formation de la chukanovite

La chukanovite est un hydroxy-carbonate de fer de formule  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  dont le nom a été reconnu en 2005 par l'IMA (International Mineralogy Association). Elle a été reportée comme produit de corrosion du fer en solution carbonatée [95], ainsi que dans des barrières réactives perméables destinées à la décontamination des eaux de nappe [99], et a été observée sur des objets archéologiques à base de fer corrodés plusieurs centaines d'années dans des sols anoxiques [92] [90]. De plus, elle a été observée expérimentalement dans cette thèse lors de la corrosion d'une lame de fer en eau synthétique du COx qui contient des carbonates à la concentration de  $2.10^{-3}$  M. Cette phase étant absente de la base de données ThermoChimie, elle y a été introduite. Sa réaction de formation est :



L'énergie libre standard de réaction ( $\Delta_r G^\circ$  en  $\text{J.mol}^{-1}$ ) a été calculée à partir des énergies libres standards de formation des espèces à  $25^\circ\text{C}$  ( $\Delta_f G^\circ$  en  $\text{J.mol}^{-1}$ ) et selon l'équation III-21. L'énergie libre de formation de la chukanovite égale à  $-1171,5 \pm 3,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$  est issue de l'étude d'Azoulay et al. [100]. Celles des autres espèces proviennent de la base NEA [54]. La constante K a finalement été calculée à partir de  $\Delta_r G^\circ$  et selon l'équation III-2.

### 2.5. Les minéraux carbonatés

Outre la chukanovite et la sidérite détaillées dans le paragraphe sur les minéraux du fer, d'autres phases carbonatées ont été incluses dans les modélisations. Il s'agit de deux polymorphes de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), la calcite et l'aragonite, ainsi que du carbonate de strontium ( $\text{SrCO}_3$ ) appelé strontianite. L'eau synthétique du COx contient des quantités importantes de calcium, de strontium et de carbonates (paragraphe II.2.3.2). Ceci a permis à ces trois minéraux de précipiter dans certaines expériences de lixiviation en eau synthétique du COx, c'est pourquoi ils ont été pris en compte dans les modélisations. Ces espèces étaient déjà présentes dans la base de données ThermoChimie. Leur réaction de formation et la constante de réaction associée sont données dans le Tableau III-1.

## 2.6. Découplage redox

L'espèce  $H_2$  est connue pour être habituellement inactive à 25°C. Cependant, certaines études tendent à montrer que  $H_2$  pourrait être activé par exemple sur la surface de  $UO_2(s)$  [27], en présence de produits de fission ou sous irradiation [Cui et al. (2010) *Applied Catalysis B: Environmental*, 94, 173–178]. En revanche, dans nos expériences de lixiviation en présence de fer métal, l'effet de  $Fe^{2+}$  en solution est très prépondérant sur celui de  $H_2$ . Pour mettre en évidence l'effet de  $Fe^{2+}(aq)$  en particulier dans les modélisations, l'espèce  $H_2(aq)$  a été découplée du calcul thermodynamique redox. Le découplage permet alors de l'empêcher de réagir avec les autres espèces redox du système et de consommer par exemple  $H_2O_2$  et  $O_2$  qui participent à la dissolution oxydante de  $UO_2$ . Le découplage est réalisé en entrant  $H_2$  comme nouvelle composante de base au lieu d'une espèce redox dans la base de données.

Les espèces  $H_2O_2(aq)$  et  $O_2(aq)$  ont également été découplées du calcul thermodynamique redox pour permettre le contrôle cinétique de la réaction de dismutation de  $H_2O_2(aq)$ , discuté à la section III.3.1.1.2. Dans les simulations, ces espèces électroactives peuvent néanmoins réagir cinétiquement avec la matrice  $UO_2$ , le potentiel redox  $Eh$  étant thermodynamiquement contrôlé par les couples redox  $U(VI)/U(IV)$  et  $Fe(III)/Fe(II)$  le cas échéant.



### 3. DEVELOPPEMENT DU MODELE GEOCHIMIQUE REPRESENTATIF DES EXPERIENCES DE LIXIVIATION

Ce paragraphe détaille le modèle créé pour représenter les expériences de lixiviation et aider à la compréhension des mécanismes chimiques mis en jeu lors de ces expériences.

La modélisation a été développée pour la partie concernant les  $\text{UO}_2$  dopés Pu puisqu'il s'agit du matériau modèle représentant le combustible utilisé sur le long terme. Il s'agit d'une nette amélioration du modèle développé précédemment par De Windt et al. [101]. La modélisation des combustibles MOX n'est pas développée dans le cadre de cette thèse mais reste une des perspectives prioritaires pour une future thèse. De plus, le modèle a été développé pour représenter les expériences et ne sera pas appliqué ici aux échelles de temps du stockage géologique.

La première partie présente les mécanismes chimiques considérés dans le modèle et les lois de vitesse associées. La seconde partie est consacrée au calcul des constantes cinétiques introduites dans chaque loi, et à leur ajustement sur la base de résultats expérimentaux. La discussion concernant les surfaces considérées a été réalisée dans la partie matériau et méthodes (chapitre II) car la surface dépend des échantillons.

#### 3.1. Mécanismes considérés dans le modèle et lois associées

##### 3.1.1. Production radiolytique et dismutation de $\text{H}_2\text{O}_2$

###### 3.1.1.1. Production de $\text{H}_2\text{O}_2$ par radiolyse

La production d'oxydants par radiolyse de l'eau sous irradiation constitue le moteur de la dissolution oxydante de la matrice  $\text{UO}_2$ . En particulier, il a été montré que sous irradiation alpha, l'espèce la plus importante vis-à-vis de la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  est la molécule  $\text{H}_2\text{O}_2$  [7] [102]. La production radiolytique a donc été introduite dans le modèle grâce à une génération continue de cette espèce majoritaire  $\text{H}_2\text{O}_2$  :

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})]}{dt} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = k_{\text{rad}} \cdot A_{\text{UO}_2} \quad \text{Eq. III-32}$$

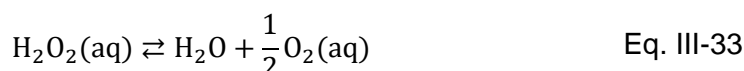
Avec :

- $[\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})]$  : concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en solution ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) ;
- $k_{\text{rad}}$  : constante cinétique intrinsèque de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;
- $A_{\text{UO}_2}$  : surface volumique de  $\text{UO}_2$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{L}^{-1}$ ).

La production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est proportionnelle à la surface de  $\text{UO}_2$  puisqu'il s'agit de la zone de production des particules alpha qui engendrent ensuite  $\text{H}_2\text{O}_2$  par radiolyse de l'eau dans cette zone. En effet, la molécule  $\text{H}_2\text{O}_2$  est créée dans une zone de 40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur autour des pastilles de  $\text{UO}_2$  correspondant au parcours des particules alpha dans l'eau.

### 3.1.1.2. Dismutation de $\text{H}_2\text{O}_2$

En solution,  $\text{H}_2\text{O}_2$  est instable thermodynamiquement et se dismute spontanément ou par effet catalytique en  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  selon la réaction suivante :



Or,  $\text{O}_2$  est également un oxydant qui peut participer à la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$ . Afin d'exprimer la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  en fonction à la fois de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{O}_2$ , une cinétique a été introduite sur la dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (réaction de 1<sup>er</sup> ordre [103]) :

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})]}{dt} (\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}) = -k_{\text{dism}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})} \quad \text{Eq. III-34}$$

Avec :

- $[\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})]$  : concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en solution ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) ;
- $k_{\text{dism}}$  : constante cinétique intrinsèque de dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) ;
- $a_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})}$  : activité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en solution (sans unité).

### 3.1.2. Dissolution de $\text{UO}_2$

Dans cette section, pour une meilleure lisibilité  $\text{UO}_2$  réfère en réalité à  $\text{UO}_2$  dopé Pu.

La dissolution de  $\text{UO}_2$  est la somme de deux processus :

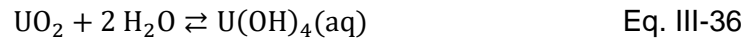
- la dissolution intrinsèque de  $\text{UO}_2$  en milieu réducteur conduisant à la mise en solution de U(IV) jusqu'à l'atteinte de l'équilibre thermodynamique ;
- la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  induite par la présence d'espèces oxydantes comme  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{O}_2$ .

Dans notre modèle, la vitesse de dissolution totale de  $\text{UO}_2$  ( $R_{\text{total}}$ ) est donc la somme des vitesses de dissolution de  $\text{UO}_2$  en milieu réducteur ( $R_{\text{red}}$ ) et en présence des espèces oxydantes  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{O}_2$  ( $R_{\text{H}_2\text{O}_2}$  et  $R_{\text{O}_2}$ ) :

$$\frac{d[\text{UO}_2]}{dt} = R_{\text{total}} = R_{\text{red}} + R_{\text{H}_2\text{O}_2} + R_{\text{O}_2} \quad \text{Eq. III-35}$$

### 3.1.2.1. Dissolution de $\text{UO}_2$ en milieu réducteur

La dissolution de  $\text{UO}_2$  sous conditions réductrices correspond à la réaction chimique suivante libérant U(IV) en solution :



La vitesse de cette réaction  $R_{\text{red}}$  est exprimée selon l'équation :

$$R_{\text{red}}(\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}) = \frac{d[\text{UO}_2]}{dt} = k_{\text{red}} \cdot A_{\text{UO}_2} \cdot \left( \frac{\text{PAI}}{K_{\text{UO}_2}} - 1 \right) \quad \text{Eq. III-37}$$

Avec :

- $[\text{UO}_2]$  : concentration du minéral  $\text{UO}_2$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) ;
- $k_{\text{red}}$  : constante cinétique intrinsèque de dissolution de  $\text{UO}_2$  en milieu réducteur ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) ;
- $A_{\text{UO}_2}$  : surface volumique de  $\text{UO}_2$  ( $\text{m}^2.\text{L}^{-1}$ ) ;
- PAI : produit des activités ioniques (sans unité) ;
- $K_{\text{UO}_2}$  : constante de réaction de dissolution de  $\text{UO}_2$  (sans unité).

La vitesse de dissolution est proportionnelle à la surface de  $\text{UO}_2$  en contact avec la solution. Le rapport  $\text{PAI}/K_{\text{UO}_2}$  représente la déviation par rapport à l'équilibre. Ainsi, la vitesse globale de dissolution de  $\text{UO}_2$  ralentit à l'approche de l'équilibre.

### 3.1.2.2. Dissolution de $\text{UO}_2$ en milieu oxydant

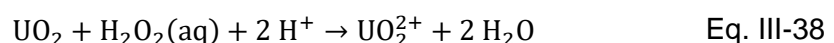
La dissolution de  $\text{UO}_2$  en milieu oxydant est exprimée ici :

- d'une part en fonction de  $\text{H}_2\text{O}_2$  car il s'agit de l'espèce oxydante prédominante produite par radiolyse  $\alpha$  ;
- et d'autre part en fonction de  $\text{O}_2$  qui est également une espèce oxydante issue de la dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans cette étude.

Contrairement à la dissolution en milieu réducteur, ces deux espèces conduisent au relâchement de U(VI) en solution.

#### **En fonction de $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$**

La réaction chimique correspondant à la dissolution de  $\text{UO}_2$  par  $\text{H}_2\text{O}_2$  est donnée ci-dessous :



Différentes lois de vitesse de dissolution de  $\text{UO}_2$  en fonction de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sont données dans la littérature selon les études réalisées. Quelques-unes de ces lois de vitesse sont reportées dans le Tableau III-4. La loi de vitesse proposée par Merino et al. [104] (équation III-39) est basée sur des données expérimentales de lixiviations

dynamiques de poudres de  $\text{UO}_2$  à  $2.10^{-3} \text{ M HCO}_3^-$  et à différentes concentrations de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Tableau III-4). Cette concentration en  $\text{HCO}_3^-$  est la même que celle dans l'eau synthétique du COx utilisée dans cette thèse. Les conditions expérimentales correspondant à la loi de vitesse de Merino et al. [104] sont donc plus proches de notre cas que celles des autres études menées en milieux à forte teneur en NaCl ou  $\text{NaClO}_4$  (Tableau III-4 et [105] [106]). La loi de vitesse de dissolution de  $\text{UO}_2$  en fonction de  $\text{H}_2\text{O}_2$  proposée par Merino et al. [104] a donc été choisie pour notre modèle.

Tableau III-4 : Lois de vitesse de dissolution de  $\text{UO}_2$  en fonction de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$  issues de la littérature.

Référence de l'étude	Conditions expérimentales	Loi de dissolution de $\text{UO}_2$ en fonction de $[\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})]$ ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )	
Merino et al. [104]	poudre $\text{UO}_2$ synth. $[\text{HCO}_3^-] = 2.10^{-3} \text{ M}$ bullage $\text{N}_2$	$\log r = -6,2 + 0,59 \log[\text{H}_2\text{O}_2]$ soit $r = 6,3.10^{-7}. [\text{H}_2\text{O}_2]^{0,59}$	III-39
De Pablo et al. [107]	poudre $\text{UO}_2$ synth. $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} (\text{NaClO}_4)$ $10^{-5} < [\text{H}_2\text{O}_2] < 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{pH} = 6$ bullage $\text{N}_2$	$\log r$ $= -5,8(\pm 0,2)$ $+ 0,93(\pm 0,04) \log[\text{H}_2\text{O}_2]$ soit $r = 1,6.10^{-6}. [\text{H}_2\text{O}_2]^{0,93}$	III-40
Giménez et al. [108]	$\text{UO}_2$ poudre ou pastille $\text{NaCl } 5 \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{pH} \sim 8$ bullage $\text{N}_2$	$\log r$ $= -8,1 + 0,99(\pm 0,07) \log[\text{H}_2\text{O}_2]$ soit $r = 8.10^{-9}. [\text{H}_2\text{O}_2]^{0,99(\pm 0,07)}$	III-41

La vitesse de dissolution de  $\text{UO}_2$  en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $R_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ) est alors exprimée dans le modèle selon l'équation suivante inspirée de celle de Merino et al. [104] (équation III-39) :

$$R_{\text{H}_2\text{O}_2} (\text{mol. L}^{-1} . \text{s}^{-1}) = \frac{d[\text{UO}_2]}{dt} = -k_{\text{ox}}^{\text{H}_2\text{O}_2} . A_{\text{UO}_2} . (a_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})})^{0,59} \quad \text{Eq. III-42}$$

Avec :

- $[\text{UO}_2]$  : concentration du minéral  $\text{UO}_2$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) ;
- $k_{\text{ox}}^{\text{H}_2\text{O}_2}$  : constante cinétique intrinsèque de dissolution de  $\text{UO}_2$  en présence de l'espèce oxydante  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) ;
- $A_{\text{UO}_2}$  : surface volumique de  $\text{UO}_2$  ( $\text{m}^2.\text{L}^{-1}$ ) ;
- $a_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})}$  : activité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en solution (sans unité).

Comme pour la dissolution en milieu réducteur, la dissolution oxydante est proportionnelle à la surface de  $\text{UO}_2$  au contact de la solution. Elle dépend également de la quantité de l'espèce oxydante  $\text{H}_2\text{O}_2$  en solution.

**En fonction de  $O_2(aq)$** 

La dissolution oxydante de  $UO_2$  induite par la présence de  $O_2(aq)$  est exprimée par la réaction chimique suivante :

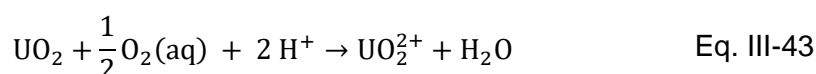


Tableau III-5 : Lois de vitesse de dissolution de  $UO_2$  en fonction de la concentration en  $O_2(aq)$  issues de la littérature.

Référence de l'étude	Conditions expérimentales	Loi de dissolution de $UO_2$ en fonction de $[O_2(aq)]$ ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )	
Torrero et al. [109]	$UO_2$ $NaClO_4$ 0,01 $\text{mol.L}^{-1}$ $3 \leq \text{pH} \leq 6,7$ (ajusté par $HClO_4$ ou $NaOH$ ) bullage $O_2/N_2$	$r = 3,5(\pm 0,8). 10^{-8} \cdot [H^+]^{0,37 \pm 0,01} \cdot [O_2]^{0,031 \pm 0,02}$	III-44
Shoesmith [11] d'après données de Steward & Weed [110]	$UO_2$ $NaHCO_3$ 0,02 $\text{mol.L}^{-1}$ $\text{pH} \sim 9$ $CO_2/O_2/Ar$	$r = 1,5. 10^{-7} \cdot [O_2]^{0,74}$ (= $3392.[O_2]^{0,74} \text{ mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ )	III-45
Shoesmith [11] d'après données de Casas et al. [111]	$UO_2$ Solution de $MgCl_2$ $\text{pH} = 4,5$ $O_2/N_2$	$r = 5,9. 10^{-9} \cdot [O_2]^{0,70}$ (= $138.[O_2]^{0,70} \text{ mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ )	III-46
Shoesmith [11] d'après données de Tait & Luht [112]	$UO_2$ $NaCl$ 0,01 $\text{mol.L}^{-1}$ $\text{pH} \sim 9$	$r = 1,5. 10^{-7} \cdot [O_2]^{0,69}$ (= $3400.[O_2]^{0,69} \text{ mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ )	III-47
Shoesmith [11] d'après données de Tait & Luht [112]	Combustible irradié $NaCl$ 0,01 $\text{mol.L}^{-1}$ $\text{pH} \sim 9$	$r = 1,1. 10^{-8} \cdot [O_2]^{0,39}$ (= $262.[O_2]^{0,39} \text{ mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ )	III-48
Shoesmith [11]	$UO_2$ $NaClO_4$ 0,1 $\text{mol.L}^{-1}$ $\text{pH} = 9,5$	$r = 8,7. 10^{-8} \cdot [O_2]^{1,14}$ (= $2040.[O_2]^{1,14} \text{ mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ )	III-49

Différentes lois de vitesse de dissolution de  $UO_2$  en fonction de la concentration en  $O_2(aq)$  sont données dans la littérature dont certaines sont recensées dans le Tableau

III-5. Les lois de vitesses basées sur les données expérimentales des études de Steward & Weed, Casas et al. et Tait & Luht présentent toutes un exposant d'environ 0,7 sur la concentration en  $O_2$ , tandis que les autres études mènent à des valeurs plus extrêmes. La constante est quant à elle identique pour les études de Steward & Weed et Tait & Luht, mais elle est presque deux ordre de grandeur plus faible pour Casas et al. Par ailleurs, les conditions expérimentales des études de Steward & Weed et Tait & Luht sont plus proches des nôtres : il s'agit de milieux  $NaHCO_3$   $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $NaCl$   $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  (pH proches de 9). La loi basée sur des données obtenues en eau carbonatée (Steward & Weed, équation III-45) a cependant été préférée puisque le modèle sera par la suite calibré sur des résultats de lixiviations de  $UO_2$  en eau carbonatée ( $NaHCO_3$   $10^{-3} \text{ M}$ ) issus de la thèse précédente [2].

La vitesse de dissolution de  $UO_2$  en fonction de la présence de  $O_2$  ( $R_{O_2}$ ) a donc été introduite dans le modèle selon l'équation suivante adaptée de la loi issue de l'article de Shoesmith [11] basée sur des données d'altération de  $UO_2$  en milieu carbonaté ( $NaHCO_3$   $2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , pH~9) [110] (équation III-45) :

$$R_{O_2}(\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}) = \frac{d[UO_2]}{dt} = -k_{ox}^{O_2} \cdot A_{UO_2} \cdot (a_{O_2(aq)})^{0,74} \quad \text{Eq. III-50}$$

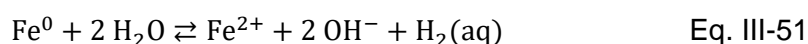
Avec :

- $[UO_2]$  : concentration du minéral  $UO_2$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) ;
- $k_{ox}^{O_2}$  : constante cinétique intrinsèque de dissolution de  $UO_2$  en présence de l'espèce oxydante  $O_2$  ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) ;
- $A_{UO_2}$  : surface volumique de  $UO_2$  ( $\text{m}^2.\text{L}^{-1}$ ) ;
- $a_{O_2(aq)}$  : activité de  $O_2$  en solution (sans unité).

Comme pour la vitesse de dissolution de  $UO_2$  en fonction de  $H_2O_2$ , celle en fonction de  $O_2$  est aussi proportionnelle à la surface de  $UO_2$  et dépend de la concentration de l'espèce oxydante  $O_2$  en solution.

### 3.1.3. Cinétique de corrosion du fer métal

La corrosion du fer métal ( $Fe^0$ ) en milieu anoxique se traduit par la réaction chimique :



Afin de représenter la dissolution continue du fer tout au long de la lixiviation, une contrainte cinétique a été ajoutée dans le code sur cette réaction selon la loi suivante :

$$\frac{d[Fe]}{dt}(\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}) = -k_{anox} \cdot A_{Fe} \quad \text{Eq. III-52}$$

Avec :

- $[Fe]$  : concentration du fer métal ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) ;
- $k_{\text{anox}}$  : constante cinétique intrinsèque de corrosion du fer en milieu anoxique ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) ;
- $A_{Fe}$  : surface volumique du fer ( $\text{m}^2.\text{L}^{-1}$ ).

### 3.2. Sélection bibliographique et calcul des constantes cinétiques du modèle

Les valeurs des constantes cinétiques des lois de vitesse présentées précédemment sont données dans cette section. Elles proviennent le plus possible de la littérature ou ont été estimées à l'aide de calculs, puis parfois ajustées sur la base de résultats expérimentaux. Une partie des résultats expérimentaux provient de la thèse précédemment menée dans le laboratoire LMPA [2], tandis que l'autre partie des résultats est issue de cette thèse. Dans les deux cas, le développement de la modélisation a été intégralement réalisé pendant cette thèse.

#### 3.2.1. Constantes de production radiolytique et dismutation de $H_2O_2$

##### 3.2.1.1. Constante de dismutation de $H_2O_2$ (spontanée et catalysée par le réacteur en $TiO_2$ )

La constante cinétique intrinsèque de dismutation de  $H_2O_2$  ( $k_{\text{dism}}$ ) a été calibrée à l'aide d'une expérience pour correspondre au mieux à notre système de lixiviation. L'expérience a consisté à introduire une solution à concentration de  $H_2O_2$  connue ( $10^{-4}$  M) dans un réacteur en titane ( $TiO_2$ ) identique à ceux servant aux expériences de lixiviation (absence de lumière). La diminution de la concentration de  $H_2O_2$  a été suivie expérimentalement au cours du temps. La constante  $k_{\text{dism}}$  a alors été adaptée de façon à ce que l'évolution de la concentration en  $H_2O_2$  prédite par le modèle corresponde le mieux possible à celle observée expérimentalement. Le meilleur accord entre les données expérimentales et la modélisation a été obtenu pour  $k_{\text{dism}} = 2,5.10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  (Figure III-2) et cette constante a donc été intégrée dans le modèle.

Notons que cette constante prend en compte la dismutation spontanée de  $H_2O_2$  ainsi que sa dismutation catalytique sur  $TiO_2$ . La dismutation de  $H_2O_2$  catalysée par la lumière n'a pas lieu car les réacteurs de lixiviation sont fermés et opaques. Seule la dismutation catalytique de  $H_2O_2$  à la surface de  $UO_2$  n'est pas prise en compte dans cette constante car il s'agit d'un paramètre d'ajustement. Ce phénomène peut être pris en compte soit en augmentant la dismutation de  $H_2O_2$  soit en diminuant la



production primaire de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ce point sera discuté au paragraphe 3.2.1.3 après avoir présenté la constante de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

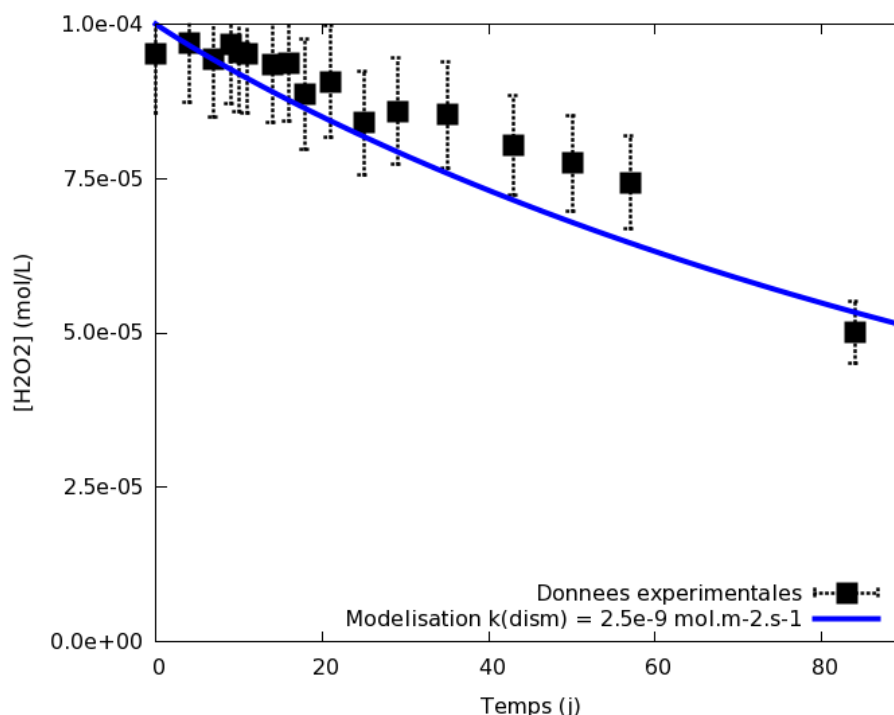


Figure III-2 : Ajustement de la constante cinétique intrinsèque de dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$  ( $k_{\text{dism}}$ ) à partir de données expérimentales d'évolution de la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$  au cours du temps dans un réacteur de lixiviation en titane (sans pastille de  $\text{UO}_2$ ).

### 3.2.1.2. Constante de production de $\text{H}_2\text{O}_2$ par radiolyse

La production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par radiolyse dépend de l'activité de l'échantillon. En effet,  $\text{UO}_2$  50 ans étant plus irradiant que  $\text{UO}_2$  10000 ans, il engendre plus de radiolyse et donc une production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  plus importante. La constante de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a donc été calculée pour chaque type d'échantillon.

Pour cela, on considère le débit alpha de l'échantillon que l'on convertit en  $\text{J.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$  sachant que  $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J.kg}^{-1}$  :

- $\text{UO}_2$  50 ans (activité alpha =  $385 \text{ MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$ ) :  
débit alpha =  $1682 \text{ Gy.h}^{-1} = 4,67.10^{-1} \text{ J.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$
- $\text{UO}_2$  10000 ans (activité alpha =  $18 \text{ MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$ ) :  
débit alpha =  $78 \text{ Gy.h}^{-1} = 2,17.10^{-2} \text{ J.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

La formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est localisée dans une couche de  $40 \mu\text{m}$  d'épaisseur autour des pastilles de  $\text{UO}_2$ , ce qui correspond au parcours moyen des particules alpha dans l'eau. En raisonnant pour  $1 \text{ m}^2$ , le débit alpha provoque donc un dépôt d'énergie dans un volume de  $0,04 \text{ L}$  soit  $0,04 \text{ kg}$  d'eau. L'énergie déposée dans la couche d'eau au contact de  $1 \text{ m}^2$  de  $\text{UO}_2$  peut donc être calculée comme ceci :

$$\begin{aligned} & \text{energie déposée dans 0,04 kg d'eau (J.s}^{-1}\text{)} \\ & = \text{débit alpha (J.kg}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)} \times 0,04(\text{kg}) \end{aligned} \quad \text{Eq. III-53}$$

Cette énergie déposée est convertie des  $\text{J.s}^{-1}$  en  $\text{eV.s}^{-1}$  sachant que  $1 \text{ eV} = 1,6.10^{-19} \text{ J}$ .

Or, le rendement primaire alpha de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est de 0,98 molécule de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour 100 eV d'énergie déposée. La production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans la couche d'eau au contact de  $1 \text{ m}^2$  de  $\text{UO}_2$  est donc :

$$\begin{aligned} & \text{Production d'H}_2\text{O}_2 \text{ (molécules.m}^{-2}\text{.s}^{-1}\text{)} \\ & = \frac{\text{énergie déposée (eV.s}^{-1}\text{)} \times 0,98 \text{ (molécules)}}{100 \text{ (eV)}} \end{aligned} \quad \text{Eq. III-54}$$

Le nombre d'Avogadro ( $N_A = 6,022.10^{23} \text{ molécules.mol}^{-1}$ ) permet de convertir les molécules de  $\text{H}_2\text{O}_2$  produites en moles. Finalement, on obtient les constantes de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{mol.m}^{-2}\text{.s}^{-1}$ ) suivantes :

- $\text{UO}_2$  50 ans :  $k_{\text{rad}}$  calculée =  $2.10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}\text{.s}^{-1}$  ;
- $\text{UO}_2$  10000 ans :  $k_{\text{rad}}$  calculée =  $9.10^{-11} \text{ mol.m}^{-2}\text{.s}^{-1}$ .

Ces constantes ont ensuite été ajustées à partir de résultats de lixiviation de  $\text{UO}_2$  50 ans et de  $\text{UO}_2$  10000 ans réalisées en eau carbonatée issus d'une thèse précédente [2]. Les expériences en eau carbonatée sont les plus adaptées pour obtenir des vitesses de dissolution car la forte complexation de  $\text{UO}_2^{2+}$  par les ions carbonates permet de rendre l'uranium traceur de l'altération de la matrice  $\text{UO}_2$ . La Figure III-3 présente les résultats des modélisations réalisées pour ajuster les constantes de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par radiolyse. Les résultats expérimentaux de concentration en uranium lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans et  $\text{UO}_2$  10000 ans en eau carbonatée (issus de [2]) sont représentés par les points, et les modélisations par les courbes. Les calculs prennent en compte la dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La constante de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  entrée dans les modélisations est ajustée pour que les calculs reproduisent correctement les résultats expérimentaux.

Dans le cas de  $\text{UO}_2$  50 ans, l'utilisation de la constante de production calculée sur la base de l'activité de l'échantillon ( $2.10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}\text{.s}^{-1}$ ) mène à des concentrations en uranium en solution trop élevée par rapport aux concentrations observées expérimentalement. Cela signifie qu'il y a probablement trop de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en solution engendrant la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$ . La décomposition catalytique de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur le réacteur en  $\text{TiO}_2$  a déjà été prise en compte dans la constante de dismutation estimée dans le paragraphe précédent. Cependant, des études ont montré que  $\text{H}_2\text{O}_2$  produit par radiolyse ne participait pas intégralement à la dissolution oxydante (80 % seulement participait) [113], et qu'une partie pouvait être décomposée catalytiquement à la surface de l'oxyde [102]. La prise en compte de ce phénomène dans le modèle est discutée à la section 3.2.1.3.

Pour  $\text{UO}_2$  10000 ans, la constante de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  calculée d'après l'activité de l'échantillon ( $9.10^{-11} \text{ mol.m}^{-2}\text{.s}^{-1}$ ) produit des concentrations en uranium beaucoup trop élevées par rapport à l'expérience. Les résultats expérimentaux de concentration

en uranium sont correctement représentés lorsque la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par radiolyse n'est pas prise du tout en compte dans les calculs (constante cinétique nulle). Dans la thèse précédente, Muzeau a montré que les concentrations en uranium indiquent un contrôle par la solubilité de  $\text{UO}_2(\text{am})$  en milieu réducteur. L'activité du lot  $\text{UO}_2$  10000 ans est tellement faible que la dissolution oxydante est négligeable. Il indique également qu'il existe un seuil en activité spécifique alpha (situé entre les activités de  $\text{UO}_2$  50 ans et  $\text{UO}_2$  10000 ans) au-dessous duquel la dissolution oxydante est limitée, et les concentrations en uranium sont contrôlées par la solubilité de  $\text{UO}_2$ . Cela sera également montré par les résultats de cette thèse (chapitre IV). Pour cette raison, la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  n'a pas été prise compte dans le modèle appliqué à  $\text{UO}_2$  10000 ans.

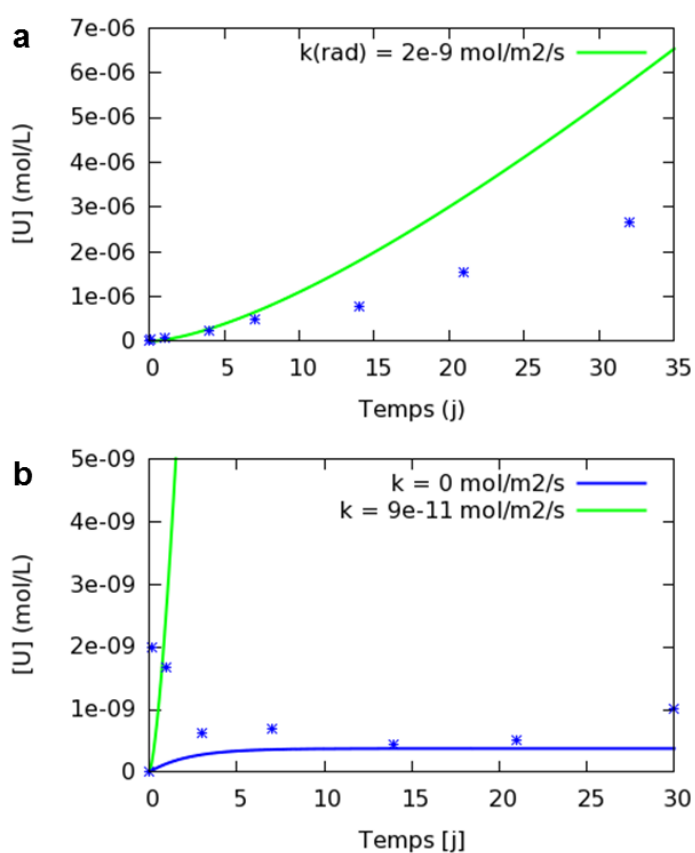


Figure III-3: Modélisation de l'altération de pastilles de  $\text{UO}_2$  dopées Pu en eau carbonatée à partir des constantes cinétiques de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par radiolyse ( $k_{\text{rad}}$ ) calculées sur la base des activités des échantillons (courbes vertes) : a) cas de  $\text{UO}_2$  50 ans, b) cas de  $\text{UO}_2$  10000 ans. Comparaison avec les concentrations en uranium expérimentales (résultats expérimentaux issus de [2]). Dans le cas de  $\text{UO}_2$  10000 ans (b) une valeur de constante nulle a également été testée (courbe bleue).

### 3.2.1.3. Dismutation de $H_2O_2$ catalysée à la surface de $UO_2$

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que même en tenant compte de la dismutation de  $H_2O_2$  spontanée et catalysée par le réacteur en  $TiO_2$ , la dissolution oxydante de  $UO_2$  est trop importante si l'on considère la production de  $H_2O_2$  basée sur l'activité de  $UO_2$  50 ans. Cela peut s'expliquer par la décomposition catalytique de  $H_2O_2$  à la surface de l'oxyde [102]. Ce phénomène peut être pris en compte de deux façons dans le modèle :

- en augmentant la constante de dismutation de  $H_2O_2$ ,
- en abaissant la constante de production de  $H_2O_2$  par radiolyse.

La Figure III-4 présente l'ajustement de la modélisation sur les concentrations en uranium mesurées expérimentalement lors de l'altération de  $UO_2$  50 ans en eau carbonatée :

- en diminuant la constante de production de  $H_2O_2$  par radiolyse de  $2.10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  (valeur calculée d'après l'activité de  $UO_2$  50 ans) à  $1,4.10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , la constante de dismutation de  $H_2O_2$  restant à  $2,5.10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  ;
- en augmentant la constante de dismutation de  $H_2O_2$  de  $2,5.10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  à  $3.10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , la constante de production de  $H_2O_2$  par radiolyse restant à  $2.10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

Ces deux jeux de constantes donnent des résultats identiques en termes de quantité de  $UO_2$  altéré (Figure III-4 a,d et c,f). La différence réside dans la quantité de  $H_2O_2(aq)$  et  $O_2(aq)$  produits par la dismutation : dans le second cas, plus de  $O_2(aq)$  est produit au détriment de  $H_2O_2(aq)$  et participe à la dissolution oxydante (Figure III-4 b,e et c,f). La seconde option a donc l'avantage de mieux représenter 1) le mécanisme de dismutation de  $H_2O_2$  qui diminue la dissolution oxydante de  $UO_2$  et 2) la production de  $O_2(aq)$  qui peut aussi participer à la dissolution oxydante. S'il y a bien dissolution parallèle de la matrice  $UO_2$  par les deux espèces  $H_2O_2$  et  $O_2$  (Figure III-4f), la dissolution par  $H_2O_2$  reste très majoritaire.

A noter que la catalyse par  $TiO_2$  et  $UO_2$  dépend probablement de la surface totale du réacteur en titane et de la surface totale des pastilles d'oxyde d'uranium. Cette dépendance n'a pas été identifiée dans cette étude qui considère des constantes cinétiques globales exprimées en mole par litre de solution. Ces constantes sont néanmoins transférables à la thèse de Muzeau et à l'ensemble des expériences de la présente thèse du fait d'un dispositif expérimental identique en termes de dimensions du réacteur et des pastilles.

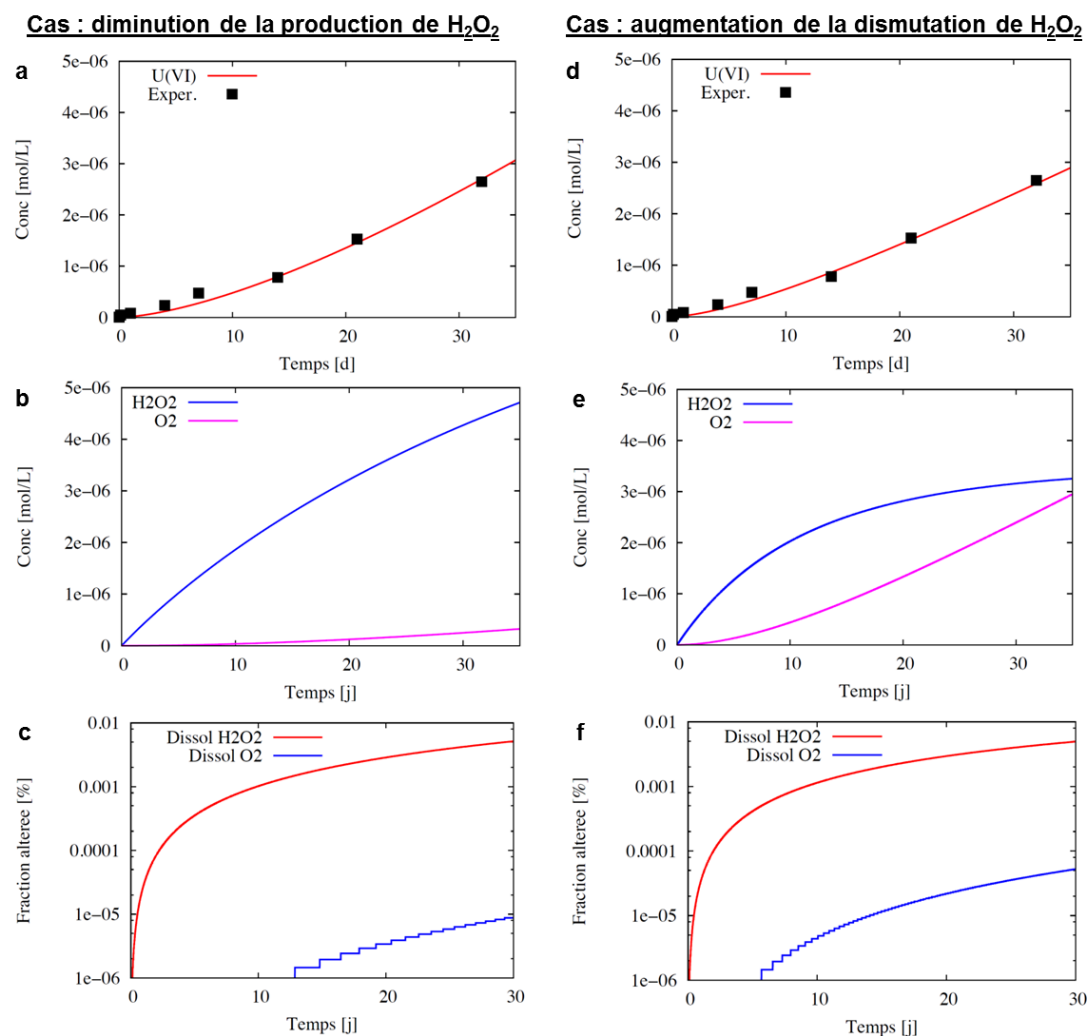


Figure III-4 : Modélisation de la dissolution de  $UO_2$  50 ans en eau carbonatée : ajustement de la dismutation catalytique de  $H_2O_2$  à la surface de  $UO_2$  sur les concentrations en uranium en solution expérimentales : a-c) par diminution de la constante de production de  $H_2O_2$  par radiolyse ( $k = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ), d-f) par augmentation de la constante de dismutation de  $H_2O_2$  ( $k = 3 \cdot 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).

### 3.2.2. Constantes de dissolution de $UO_2$

#### 3.2.2.1. Dissolution en milieu réducteur

La constante cinétique intrinsèque de dissolution de  $UO_2$  en milieu réducteur ( $k_{red}$ ) est issue de données de la littérature (Tableau III-6). Bruno et al. [10] donnent une vitesse de dissolution de  $UO_2$  en milieu réducteur égale à  $1,9 \cdot 10^{-12} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  pour un pH compris entre 7 et 11. Ces données sont en accord avec celles de Ulrich et al. [114] qui indiquent une vitesse de dissolution de  $UO_2$  en milieu réducteur de  $2 \cdot 10^{-12} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  pour un pH entre 3 et 8. Ces deux études sont réalisées dans des gammes de pH qui correspondent bien aux pH rencontrés dans les expériences de lixiviation de cette thèse que ce soit en eau synthétique du COx (pH~7) ou en eau

carbonatée (pH~8-9). La constante  $k_{\text{red}}$  de  $2.10^{-12} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  a donc été retenue pour notre modèle. Notons que Rollin et al. proposent une vitesse de dissolution de combustible irradié en milieu réducteur d'un ordre de grandeur plus faible, mais les auteurs évoquent la possibilité d'un effet catalytique de la surface du combustible sur  $\text{H}_2(\text{g})$  (réducteur) qui est habituellement inerte aux faibles températures.

Tableau III-6: Vitesses de dissolution de  $\text{UO}_2$  en milieu réducteur issues de la littérature.

Référence de l'étude	Conditions expérimentales	Loi de dissolution de $\text{UO}_2$ en milieu réducteur ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )	
Bruno et al. [10]	$\text{UO}_2$ $\text{NaClO}_4$ 0,008 $\text{mol.L}^{-1}$ ( $\pm \text{HClO}_4 \pm \text{NaOH}$ selon pH) bullage $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Pd}$	$r = 1,9.10^{-12}$	III-55
Ulrich et al. [114]	$\text{UO}_2$ synth. $3 \leq \text{pH} \leq 8$ absence de carbonates bullage $\text{N}_2$ 95 %/ $\text{H}_2$ 5% + Pd	$r = \sim 2,0.10^{-12}$ (calculé pour $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ )	III-56
Rollin et al. [9]	Combustible irradié (43 $\text{MWj.kg}^{-1}$ ) $\text{NaCl}$ $10^{-2} \text{ M}$ ( $\pm \text{HCl}$ et $\pm \text{NaHCO}_3$ selon pH) $\text{pH} > 4$ bullage $\text{H}_2(\text{g})/\text{CO}_2$ 0,03 % + Pt	$r = 1,3.10^{-13}$	III-57

### 3.2.2.2. Dissolution en milieu oxydant

#### En fonction de $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$

La constante cinétique intrinsèque de dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  par  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $k_{\text{ox}}^{\text{H}_2\text{O}_2}$ ) est inspirée de la loi de dissolution donnée par Merino et al. [104] (équation III-39, Tableau III-4) dont le choix a déjà été discuté précédemment (paragraphe III.3.1.2.2). Afin de rester au plus près des données de la littérature et d'ajuster le moins de paramètres possible, la constante  $6.10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  donnée par Merino et al. a simplement été arrondie à  $k_{\text{ox}}^{\text{H}_2\text{O}_2} = 1.10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et l'exposant 0,59 sur la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ou activité dans notre cas) a été conservé.

#### En fonction de $\text{O}_2(\text{aq})$

La constante cinétique intrinsèque de dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  par  $\text{O}_2(\text{aq})$  ( $k_{\text{ox}}^{\text{O}_2}$ ) est également issue de la littérature. Elle provient de la loi de dissolution de  $\text{UO}_2$  en fonction de la concentration en  $\text{O}_2(\text{aq})$  donnée par Shoesmith [11] (équation III-45, Tableau III-5) et basée sur les données expérimentales de dissolution de  $\text{UO}_2$  dans

0,02 mol.L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> (pH 9) issues de Steward et al. [110]. Le choix de cette loi a déjà été discuté précédemment dans le chapitre (paragraphe III.3.1.2.2). Elle a été intégrée telle quelle dans le modèle en conservant  $k_{ox}^{O_2} = 1,5 \cdot 10^{-7}$  mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> ainsi que le coefficient 0,74 sur la concentration en O<sub>2</sub>(aq) (ou activité dans notre cas) dans le but de rester proche de la bibliographie et de ne pas ajuster trop de paramètres.

### 3.2.3. Constante de corrosion anoxique du fer

Les vitesses de corrosion du fer dans différents milieux ont été évaluées dans de nombreuses études. Le Tableau III-7 présente les résultats de certaines études dont les conditions de corrosion se rapprochent plus ou moins de celles du site de stockage. Les vitesses de corrosion du fer dans ces milieux sont relativement faibles, de l'ordre du µm.an<sup>-1</sup>. De même, la Figure III-5 issue de Dillmann & Neff [115] recense les vitesses moyennes de corrosion d'objets métalliques ferreux corrodés dans différents milieux pendant des durées supérieures au siècle. Dans les sols anoxiques, ces vitesses sont plutôt faibles, variant d'environ 0,03 µm.an<sup>-1</sup> à 2 µm.an<sup>-1</sup>.

Tableau III-7 : Vitesses de corrosion du fer dans différents milieux.

Forme du fer	Milieu de corrosion	Vitesse de corrosion	Référence
Objet archéologique (clou) du site de Glinet (France)	Re-corrosion dans eau synthétique représentative de celle du site de Glinet, milieu désaéré, pH=6,8.	0,6-2 µm.an <sup>-1</sup>	[116]
40 objets archéologiques en acier au carbone	Sols (5 sites, France). 5,7 ≤ pH ≤ 8,5. Eh : inconnu sauf un légèrement oxydant.	< 4 µm.an <sup>-1</sup>	[117]
Fil d'acier au carbone	T = 30°C, eau de nappe (Allard) synthétique - Activité de 11 gray.h <sup>-1</sup> - Activité de 300 gray.h <sup>-1</sup>	- < 0,1 µm.an <sup>-1</sup> - ~ 3 µm.an <sup>-1</sup>	[118]

De Combarieu et al. [96] ont donné une vitesse de dissolution du fer de 6.10<sup>-9</sup> mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> (1,3 µm.an<sup>-1</sup>) en eau du COx à 70°C et en présence d'argile. Cette valeur est proche de celles citées précédemment [115] [116] [117] [118], ainsi que de celles données dans d'autres revues bibliographiques comprises entre 0,1 et 10 µm.an<sup>-1</sup> environ [88] [93]. La valeur de la constante cinétique  $k_{anox}$  du présent modèle a été ajustée sur une expérience de corrosion d'une lame de fer en eau synthétique du COx à 25 °C réalisée durant la thèse. Sa valeur après ajustement est de 2.10<sup>-9</sup> mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> (0,45 µm.an<sup>-1</sup>) dans la gamme basse des valeurs citées précédemment [117].

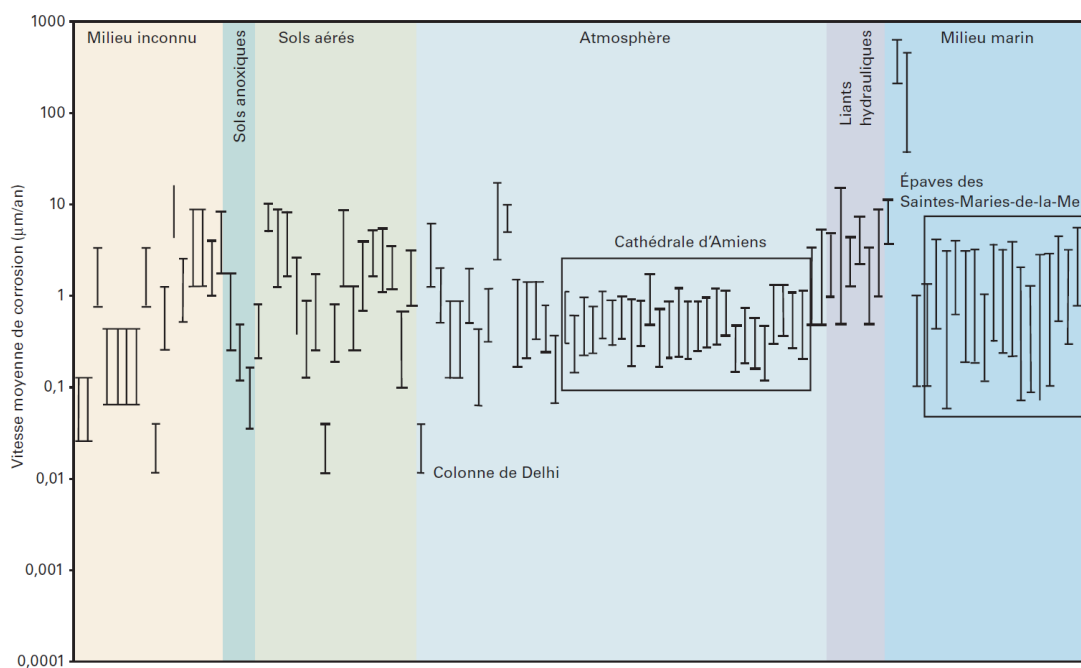


Figure III-5 : Vitesses moyennes de corrosion mesurées sur des objets en fer corrodés dans différents milieux pour des durées supérieures au siècle [115].

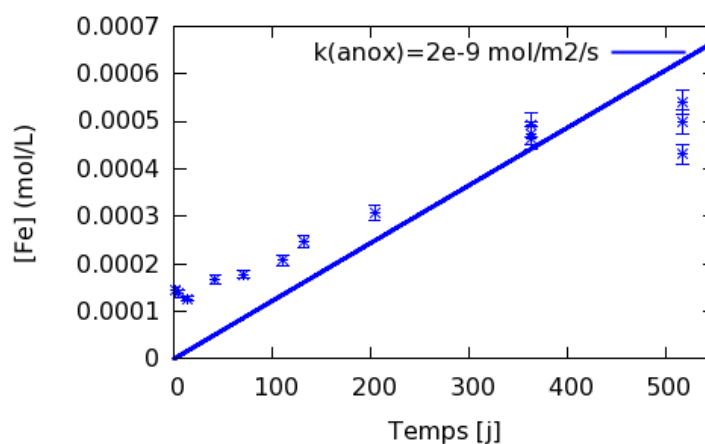


Figure III-6 : Ajustement de la constante cinétique intrinsèque de corrosion anoxique du fer  $k_{\text{anox}}$  à  $2 \cdot 10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  à partir des résultats de concentration en fer en solution lors d'une expérience de corrosion d'une lame de fer en eau synthétique du COx à 25 °C.





# **IV. ALTÉRATION DE $\text{UO}_2$ DOPES EN ÉMETTEURS ALPHA EN CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES**



## 1. INTRODUCTION

Ce chapitre est le premier traitant des résultats des expériences de lixiviation en conditions environnementales menées dans cette thèse. Il concerne uniquement les différents types de  $\text{UO}_2$  présentés précédemment dans le chapitre II :  $\text{UO}_2$  réf,  $\text{UO}_2$  10000 ans et  $\text{UO}_2$  50 ans. Les résultats concernant les combustibles  $\text{MOx}$  seront présentés dans le chapitre suivant.

L'objectif de ce chapitre est de caractériser le comportement des différents types de  $\text{UO}_2$  dans des conditions se rapprochant de celles du site de stockage géologique français, à travers une approche expérimentale associée à des modélisations de chimie-transport pour comprendre les processus physico-chimiques mis en jeu. A terme, l'idée est d'obtenir un modèle mécanistique de dissolution de ces  $\text{UO}_2$  dans l'eau du COx, et dans l'eau du COx en présence de fer (lame pré-corrodée).

En premier lieu, l'état initial des pastilles de  $\text{UO}_2$  suite aux pré-lixiviations a été étudié. Des lixiviations de ces pastilles ont ensuite été réalisées soit en eau synthétique du COx, soit en eau synthétique du COx en présence de fer. Pour rappel, des lixiviations en eau carbonatée ont déjà été effectuées dans la thèse précédente de B. Muzeau [2]. Dans l'optique d'une démarche de complexification progressive du milieu, les résultats des expériences menées en eau synthétique du COx seront présentés dans un premier temps pour les trois types de  $\text{UO}_2$ . Les expériences menées en eau synthétique du COx en présence de fer seront quant à elles détaillées dans la dernière partie de ce chapitre.

## 2. ETAT INITIAL DES PASTILLES DE $\text{UO}_2$

Les résultats des expériences de lixiviation de  $\text{UO}_2$  peuvent être affectés par le développement d'une couche oxydée à la surface des échantillons au cours de leur entreposage. L'altération de  $\text{UO}_2$  dopé en émetteurs alpha est normalement d'autant plus importante que l'activité spécifique de l'échantillon est élevée [35]. Cependant, dans certaines études [34] [119], aucune différence n'était observée pour des  $\text{UO}_2$  dopés en émetteurs alpha présentant des activités spécifiques très différentes (d'un facteur 100 ou 160). Ceci serait dû à la forte tendance de  $\text{UO}_2$  à s'oxyder naturellement à l'air. Lors de la lixiviation, la couche oxydée de surface causerait un relâchement important et rapide d'uranium masquant l'altération de la matrice  $\text{UO}_2$  qui est plus lente [120]. La présence d'une couche oxydée initiale avant lixiviation fausserait donc le bilan en uranium relâché via le mécanisme de dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  sous radiolyse au cours d'expériences en régime statique sans renouvellement de solution (majorité des expériences dans la littérature).

Afin de s'affranchir de ce phénomène, avant toute utilisation pour des expériences de lixiviation en conditions environnementales, les pastilles des différents lots de  $\text{UO}_2$  subissent des cycles de pré-lixiviation en eau carbonatée selon le protocole détaillé au paragraphe II.2.4.1. Pour rappel, les pastilles ont préalablement subi un recuit pour restaurer la stœchiométrie de  $\text{UO}_2$  puis ont été entreposées sous argon jusqu'à leur utilisation pour limiter la ré-oxydation de la surface sous air. Le temps d'entreposage a été raccourci au maximum car les échantillons peuvent se ré-oxyder à cause de traces d'oxygène ou de la radiolyse de traces d'eau. Les cycles de pré-lixiviation réalisés juste avant l'utilisation des pastilles permettent alors de s'affranchir de la couche oxydée qui pourrait s'être développée pendant le temps d'entreposage, d'évaluer l'état d'oxydation initial des pastilles, et d'avoir dans la mesure du possible un état de référence identique et reproductible pour toutes les pastilles.

Dans son travail de thèse, Muzeau [2] a montré que la couche oxydée présente à la surface des pastilles de  $\text{UO}_2$  dépendait essentiellement de l'activité alpha des échantillons et du temps d'entreposage de ceux-ci. Il a également démontré que ce protocole mis en œuvre permettait de s'affranchir de la couche oxydée et de garantir un état de surface proche de la stœchiométrie de  $\text{UO}_2$  pour tous les échantillons quelle que soit leur activité alpha. Ainsi, lorsque la surface de  $\text{UO}_2$  présentait un état proche de la stœchiométrie, la concentration en uranium atteignait une valeur de l'ordre de  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour un cycle de pré-lixiviation d'une heure et pour  $S/V = 0,3 \text{ cm}^{-1}$ .

Les concentrations en uranium dans chaque cycle de pré-lixiviation en eau carbonatée sont données sur la Figure IV-1 pour les lots  $\text{UO}_2$  réf et  $\text{UO}_2$  10000 ans, et sur la Figure IV-2 pour le lot  $\text{UO}_2$  50 ans.

Pour le lot  $\text{UO}_2$  réf, les relâchements en uranium sont toujours extrêmement faibles et inférieurs à  $2 \mu\text{g.L}^{-1}$  (Figure IV-1) ce qui témoigne d'un état de surface proche de  $\text{UO}_2$  stœchiométrique. Concernant le lot  $\text{UO}_2$  10000 ans, les relâchements en uranium sont légèrement plus élevés mais néanmoins très faibles, sauf exception pouvant correspondre au décrochement d'un grain de  $\text{UO}_2$  et son prélèvement dans

l'échantillon de solution analysé. Les relâchements en uranium sont en particulier inférieurs à  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$  dans les 5 derniers cycles de pré-lixiviation (Figure IV-1). Ceci témoigne d'un état de surface proche de la stœchiométrie pour  $\text{UO}_2$  10000 ans à la fin des pré-lixiviations quel que soit le temps d'entreposage des pastilles. Dans les lots  $\text{UO}_2$  réf et  $\text{UO}_2$  10000 ans, la teneur en émetteurs alpha est extrêmement faible, et par conséquent la radiolyse alpha des traces d'eau dans l'atmosphère est insuffisante pour conduire à une oxydation significative de la surface de  $\text{UO}_2$ .

Le lot  $\text{UO}_2$  50 ans présente en revanche des relâchements en uranium globalement plus élevés qui peuvent atteindre plusieurs dizaines de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour certains cycles (Figure IV-2). Ceci est dû à l'activité plus élevée de ce lot de  $\text{UO}_2$  qui provoque la radiolyse des traces d'eau présentes dans l'atmosphère, causant alors l'oxydation de  $\text{UO}_2$  via les espèces radiolytiques produites. De plus, on remarque que plus le temps d'entreposage entre le recuit et les pré-lixiviations est long, plus les relâchements en uranium sont importants, ce qui avait également été observé par Muzeau [2]. Lorsque le temps d'entreposage est court (7 et 13 jours), les cycles de pré-lixiviation ont permis de rapidement revenir à des relâchements en uranium inférieurs à  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$  témoignant d'un état de surface proche de  $\text{UO}_2$  stœchiométrique. En revanche, pour des temps d'entreposage longs (55 et 174 jours), les concentrations en uranium sont toujours élevées, même dans les derniers cycles, ce qui indique la présence d'une couche oxydée résiduelle malgré les pré-lixiviations. Cette couche oxydée restante pourrait conduire à un pic initial de relâchement en uranium lors des expériences en conditions environnementales faussant ainsi les résultats du bilan en uranium pour l'altération de la matrice  $\text{UO}_2$ .

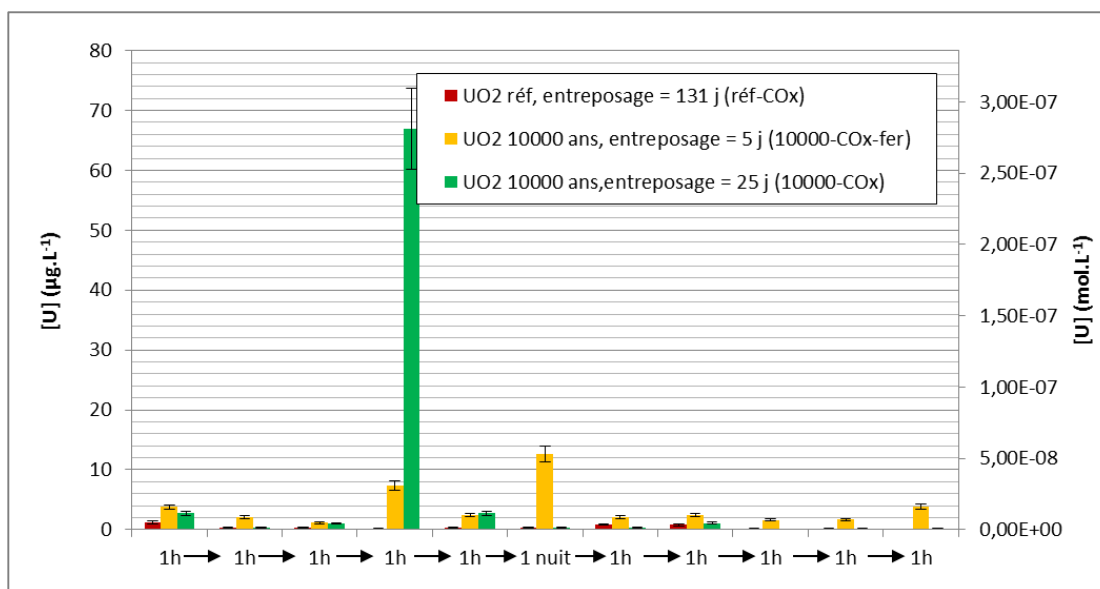


Figure IV-1 : Relâchements en uranium lors des cycles de pré-lixiviation en eau carbonatée des pastilles  $\text{UO}_2$  réf et  $\text{UO}_2$  10000 ans. Le temps d'entreposage correspond au temps écoulé entre le recuit des pastilles et leur utilisation.

Les lots de  $\text{UO}_2$  réf et  $\text{UO}_2$  10000 ans, ainsi que les lots de  $\text{UO}_2$  50 ans présentant un temps d'entreposage court, possèdent donc un état de surface initial proche de la stœchiométrie à l'issue des pré-lixiviations. Ceci permet de s'affranchir d'un pic initial de relâchement en uranium dû à une couche oxydée lors des expériences de lixiviation en conditions environnementales. L'état de surface initial proche de la stœchiométrie n'a cependant pas pu être restauré pour deux lots de pastilles de  $\text{UO}_2$  50 ans ayant été entreposés plus longtemps entre le recuit et l'expérience. Ces pastilles, destinées à une lixiviation en eau du  $\text{CO}_x$  (notée 50-COx-3) et une lixiviation en eau du  $\text{CO}_x$  en présence de fer (notée 50-COx-fer), permettront néanmoins d'étudier l'effet d'une oxydation initiale sur la dissolution de  $\text{UO}_2$  en conditions environnementales.

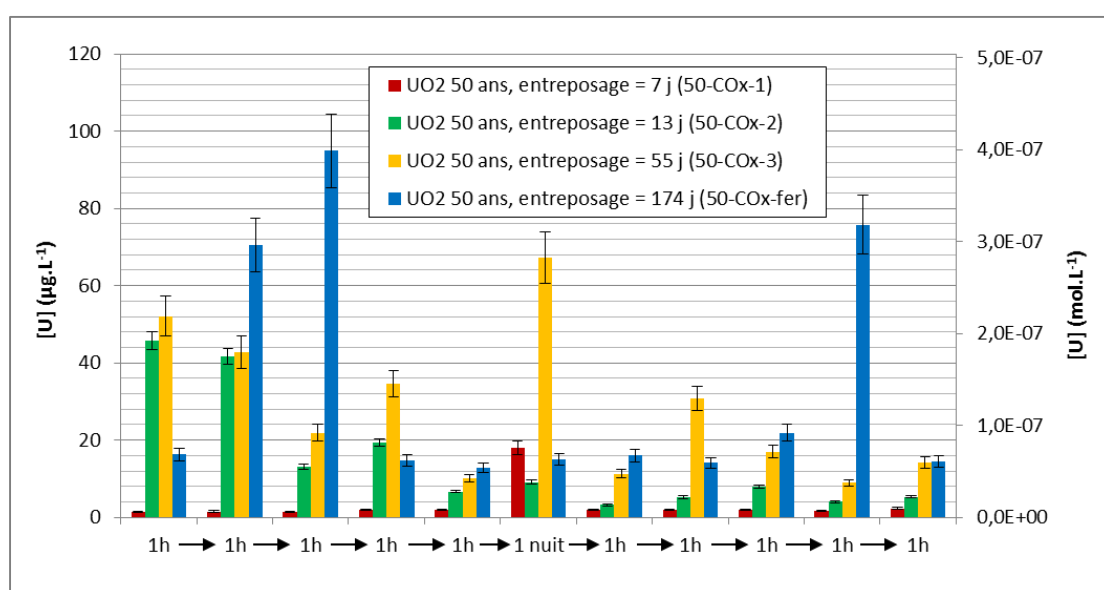


Figure IV-2 : Relâchements en uranium lors des cycles de pré-lixiviation en eau carbonatée des pastilles  $\text{UO}_2$  50 ans. Le temps d'entreposage correspond au temps écoulé entre le recuit des pastilles et leur utilisation.

### 3. INFLUENCE DE L'EAU DU COX SUR L'ALTERATION DE $\text{UO}_2$

Cette partie présente les résultats des expériences de lixiviation réalisées en eau synthétique du COx. Ces expériences ont été menées sur les trois types de  $\text{UO}_2$  suivants :  $\text{UO}_2$  réf,  $\text{UO}_2$  10000 ans et  $\text{UO}_2$  50 ans. Il a été choisi de traiter les résultats par activité alpha croissante des échantillons : le cas de  $\text{UO}_2$  réf est donc traité en premier, puis  $\text{UO}_2$  10000 ans et enfin  $\text{UO}_2$  50 ans.

Pour chaque type de  $\text{UO}_2$  étudié, les résultats des analyses de solutions, les caractérisations de surface et les modélisations géochimiques réalisées à partir du modèle décrit dans le chapitre III seront détaillés et discutés.

#### 3.1. Altération de $\text{UO}_2$ réf en eau synthétique du COx

Une expérience de lixiviation de  $\text{UO}_2$  réf en eau du COx sous atmosphère anoxique (notée réf-COx) a été réalisée durant cette thèse. Les pré-lixiviations des pastilles de  $\text{UO}_2$  témoignaient d'un état de surface initial proche de  $\text{UO}_2$  stœchiométrique (voir paragraphe 2).

Les résultats des analyses de solution, puis ceux des caractérisations de surface, et finalement le bilan de l'uranium relâché au cours de l'expérience sont détaillés et discutés.

##### 3.1.1. Concentration en uranium en solution

La Figure IV-3 présente l'évolution des concentrations en uranium en solution au cours du temps lors de la lixiviation de  $\text{UO}_2$  réf en eau synthétique du COx. Sur cette figure est également reportée l'évolution de la limite de quantification qui a pu être abaissée au cours du temps grâce à deux améliorations techniques de la méthode d'analyse de l'uranium par KPA. Ces deux améliorations sont la minéralisation de l'échantillon et la soustraction du blanc et ont déjà été décrites plus précisément dans la section II.3.2.1. La limite de quantification de l'uranium dans l'eau synthétique du COx est ainsi passée de  $2 \mu\text{g.L}^{-1}$  à  $0,4 \mu\text{g.L}^{-1}$  et finalement  $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ . La précision des mesures a donc été améliorée au cours du temps, ce qui permet d'estimer la concentration en uranium en solution de façon plus précise vers la fin de l'expérience que lors des premiers prélèvements de solution. Ces concentrations sont très faibles, de l'ordre du  $\mu\text{g.L}^{-1}$  ou inférieur, et comprises entre  $0,2$  et  $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour les derniers prélèvements. Notons qu'il arrive parfois que la concentration en uranium dans le prélèvement ultra-filtré soit supérieure à celles dans les prélèvements brut ou filtré. Cela peut être dû soit au perçage du filtre pendant la filtration, soit à un élément provenant du filtre interagissant lors de l'analyse de l'uranium. Le type d'ultra-filtre a déjà été changé une fois pour limiter le second phénomène, mais le nouveau type de filtre utilisé est très fragile. De plus, l'analyse devient plus difficile lorsque les concentrations en uranium sont très basses.



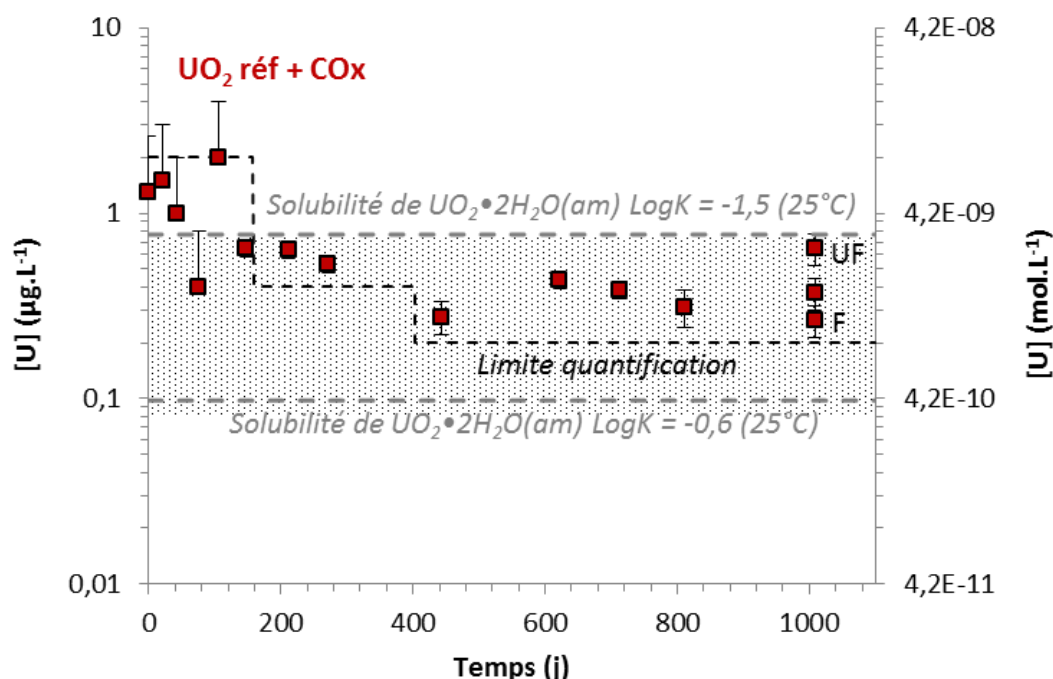


Figure IV-3 : Evolution de la concentration en uranium en solution lors de la lixiviation de  $\text{UO}_2$  réf en eau synthétique du  $\text{COx}$ . Les solubilités de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  calculées pour deux  $\text{LogK}$  différents avec le logiciel Chess et la base de données ThermoChimie sont reportées sur le graphique. La zone grisée correspond à la gamme d'incertitudes basse des valeurs de solubilité donnée par Neck & Kim [77]. Le trait en pointillés correspond à l'évolution de la limite de quantification de l'uranium par KPA. F : filtré, UF : ultra-filtré.

Les solubilités de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  en eau synthétique du  $\text{COx}$  calculées pour deux  $\text{LogK}$  différents avec le logiciel Chess et la base de données ThermoChimie sont également reportées sur le graphique. Pour rappel, les valeurs de la solubilité et du  $\text{LogK}$  de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  ont été discutées dans le paragraphe III.2.2.2.1 :

- $\text{LogK} = -1,500$ , la constante thermodynamique la plus récente de la NEA [54], mène à une solubilité de  $0,8 \mu\text{g.L}^{-1}$  qui est un peu élevée par rapport aux données de la littérature et de nos expériences (Figure III-1) ;
- $\text{LogK} = -0,600$  mène à une solubilité de  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ , en accord avec les anciennes données de la NEA sur l'uraninite et  $\text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$  [76], solubilité plus proche de nos données expérimentales ainsi que de celles de la littérature.

En effet, sur la Figure IV-3, les concentrations en uranium en solution lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  réf sont autour  $0,3 \mu\text{g.L}^{-1}$  et sont donc très proches de la solubilité de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  à  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  ( $\text{LogK} = -0,600$ ). De façon plus générale, elles sont dans la gamme d'incertitudes basse des données de solubilité de la littérature indiquée par Neck & Kim [77] (Figure III-1) et représentée par la zone grisée.

Notons que la solubilité de l'uraninite  $\text{UO}_2(\text{cr})$  ( $1,0 \cdot 10^{-6} \mu\text{g.L}^{-1}$ ) se situe environ 6 ordres de grandeur en-dessous de ces concentrations. Dans l'article de Neck & Kim

[77] (Figure III-1), les auteurs montrent que les données expérimentales de solubilité de  $\text{UO}_2$  à faible pH se rapprochent davantage de la solubilité calculée de  $\text{UO}_2(\text{cr})$ , tandis que lorsque le pH augmente les solubilités expérimentales tendent vers la solubilité calculée de  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ . Les auteurs expliquent que les concentrations de U(IV) en solution en équilibre avec  $\text{UO}_2(\text{cr})$  et  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  sont les mêmes à  $\text{pH} > 6$ , indiquant que  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  est la phase solide contrôlant les concentrations de U(IV). Selon eux, les données de solubilité de  $\text{UO}_2$  obtenues en solution neutre et alcaline ne se rapportent pas à  $\text{UO}_2(\text{cr})$  mais à la dissolution d'une couche de surface amorphe. Dans notre étude de l'altération de  $\text{UO}_2$  réf en eau du  $\text{CO}_x$ , les solutions présentent des pH neutres à faiblement alcalins, c'est pourquoi il s'établit un équilibre avec  $\text{UO}_2$  amorphe hydraté, soit in-situ soit par dissolution/précipitation, et les concentrations en uranium en solution (U(IV)) sont contrôlées par cette phase.

### 3.1.2. Caractérisation de la surface de la pastille après altération

La surface d'une des pastilles de  $\text{UO}_2$  réf altérées en eau synthétique du  $\text{CO}_x$  a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (Figure IV-4).

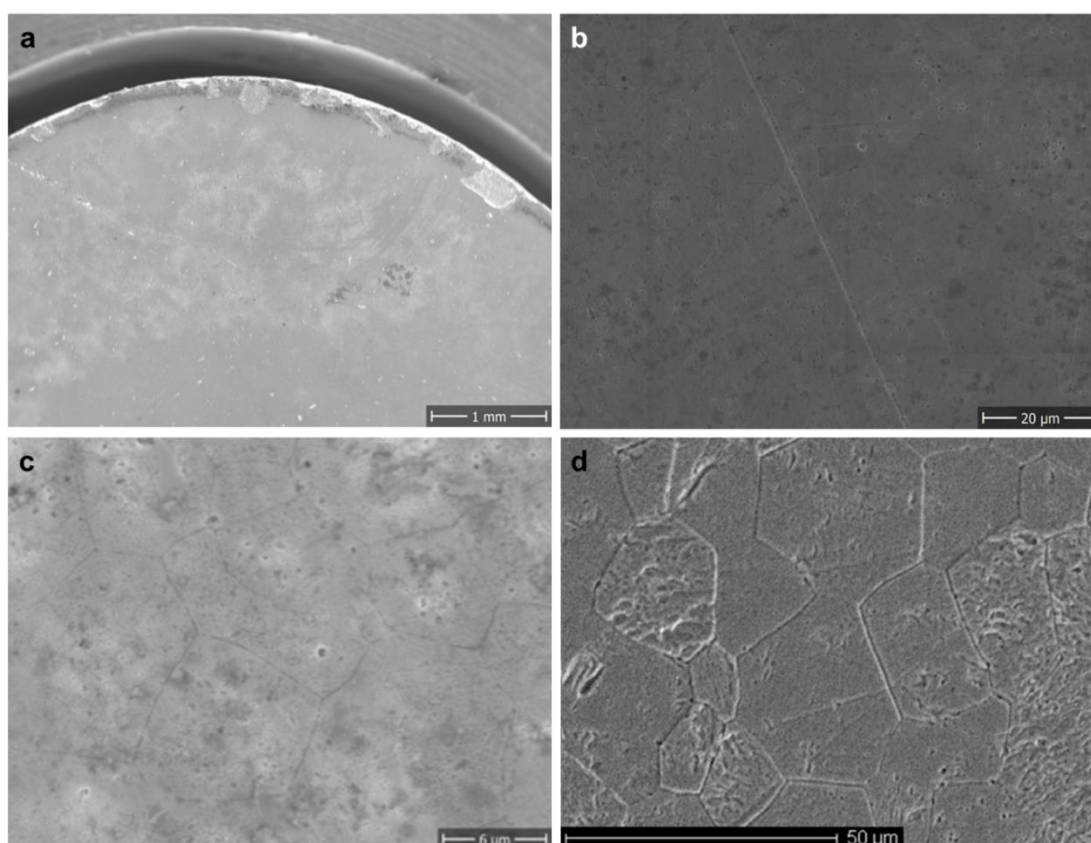


Figure IV-4 : Micrographies MEB (a-c) de la surface d'une pastille de  $\text{UO}_2$  réf après altération en eau synthétique du  $\text{CO}_x$  à un grossissement de plus en plus élevé et (d) comparaison avec l'état initial.

Il n'est pas observé de différence significative entre l'état de surface de  $\text{UO}_2$  réf après altération en eau du COx et l'état d'une pastille de  $\text{UO}_2$  après recuit, indiquant que la pastille n'est pas ou peu altérée (en particulier pas d'ouverture des joints de grains).

De plus, aucune précipitation de phase secondaire n'est repérable sur la surface de la pastille. L'observation a été complétée par une dizaine d'analyses EDS (pointés) réalisées sur la surface de la pastille et la Figure IV-5 présente un spectre typiquement obtenu. Celui-ci révèle la présence uniquement des éléments U et O, ce qui est cohérent avec l'observation MEB ainsi qu'avec l'équilibre avec  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  indiqué par les concentrations en uranium en solution. Les fortes teneurs en ions dans l'eau du COx n'engendrent donc pas de précipitation (à la résolution spatiale des techniques utilisées).

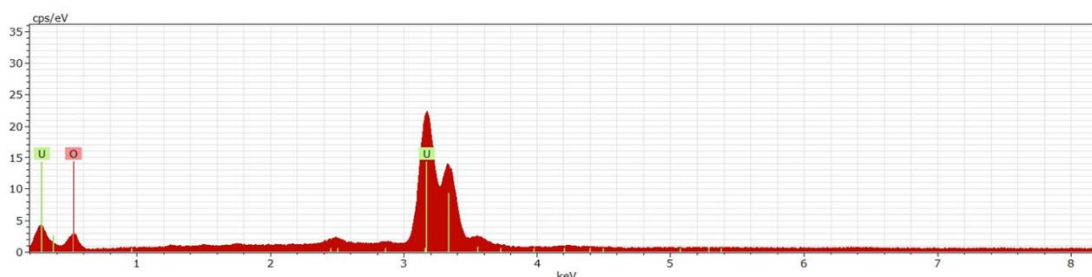


Figure IV-5 : Spectre typiquement obtenu lors des analyses EDS réalisées sur la surface d'une pastille de  $\text{UO}_2$  réf après altération en eau synthétique du COx.

### 3.1.3. Bilan de l'uranium relâché en fin d'expérience

A la fin de l'expérience de lixiviation de  $\text{UO}_2$  réf en eau synthétique du COx, l'acidification du lixiviat restant et les rinçes acides du matériel ont été réalisées d'après le protocole détaillé dans le paragraphe II.2.5.3. Ceci permet de quantifier les colloïdes d'uranium, ainsi que l'uranium adsorbé et/ou précipité sur le titane ( $\text{TiO}_2$ ) du réacteur de lixiviation. Le bilan des relâchements en uranium peut ainsi être complété et est présenté dans la Figure IV-6. D'après ce bilan, très peu d'uranium se trouve sous forme soluble ou colloïdale. La majorité de l'uranium (85 %) est sorbée ou précipitée sur le réacteur en titane.

La quantité d'uranium présente sur le réacteur en titane (3,7  $\mu\text{g}$ ) est cohérente avec une sorption de U(IV) sur  $\text{TiO}_2$ . En effet, Latta et al. donnent une capacité de sorption de 1 atome de U(IV) par  $\text{nm}^2$  de  $\text{TiO}_2$  [121]. En considérant la surface de  $\text{TiO}_2$  du réacteur au contact de la solution de lixiviation ( $\sim 138 \text{ cm}^2$ ), cela correspondrait à une capacité de sorption sur le réacteur de lixiviation de 5,3  $\mu\text{g}$  d'uranium (sans tenir compte de la compétition avec d'autres éléments). La quantité d'uranium de 3,7  $\mu\text{g}$  retrouvé sur le réacteur de lixiviation serait donc compatible avec une sorption de U(IV) sur  $\text{TiO}_2$ . Ainsi, le titane du réacteur pourrait agir comme une « pompe » à U(IV) jusqu'à ce que ses sites de sorption soient saturés. La consommation de U(IV) de la solution par cette sorption est compensée par la dissolution de U(IV) à la surface de  $\text{UO}_2$ . Dès que les sites de sorption de  $\text{TiO}_2$  sont saturés, la consommation de U(IV) de la solution et la dissolution de  $\text{UO}_2$  sont alors stoppées.

Il faut donc probablement saturer les sites de sorption de  $\text{TiO}_2$  pour que le système se mette à l'équilibre avec  $\text{UO}_2$  amorphe hydraté. L'ampleur de l'altération des pastilles de  $\text{UO}_2$  réf est donc très dépendante du nombre de sites de sorption disponibles sur  $\text{TiO}_2$  car l'uranium en solution à l'équilibre représente très peu de l'uranium total.

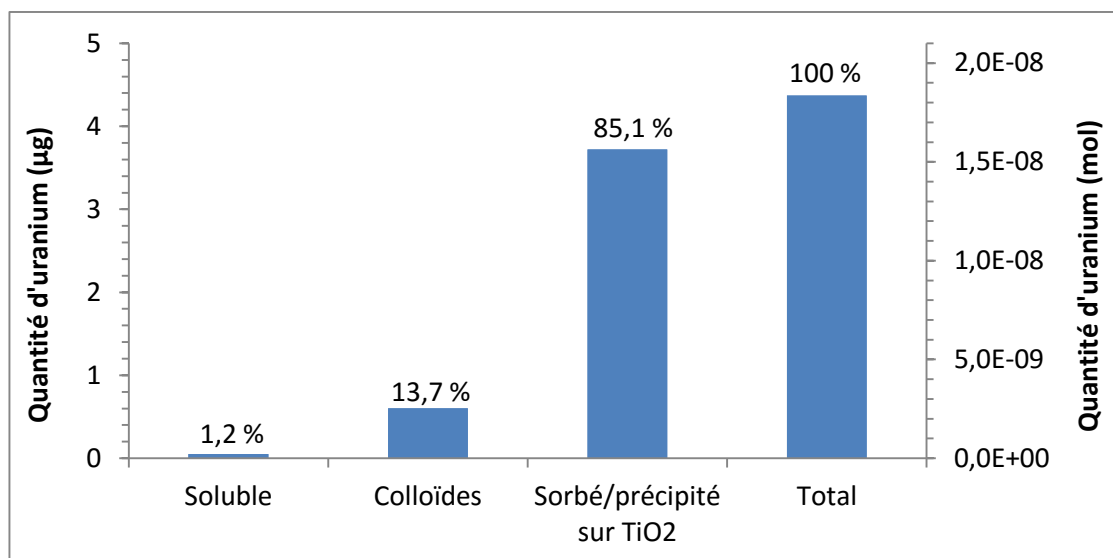


Figure IV-6 : Répartition de l'uranium entre les fractions soluble, colloïdale, et sorbée/précipitée sur  $\text{TiO}_2$  à la fin de l'expérience de lixiviation de  $\text{UO}_2$  réf en eau synthétique du  $\text{COx}$ .

### 3.1.4. Discussion et conclusion sur l'altération de $\text{UO}_2$ réf en eau synthétique du $\text{COx}$

L'altération de  $\text{UO}_2$  réf en eau synthétique du  $\text{COx}$  mène à des concentrations en uranium en solution très faibles, autour de 0,2 à 0,5  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , indiquant la présence de  $\text{U(IV)}$  en solution et un équilibre avec  $\text{UO}_2$  amorphe hydraté plutôt qu'avec  $\text{UO}_2(\text{cr})$ . Aucune phase secondaire n'a été détectée sur la surface des pastilles de  $\text{UO}_2$ . Une petite quantité d'uranium (3,7  $\mu\text{g}$ ) était néanmoins présente sur le matériel en titane en fin d'expérience, mais elle est probablement due à un phénomène de sorption de  $\text{U(IV)}$  sur  $\text{TiO}_2$  celui-ci agissant comme une « pompe » à  $\text{U(IV)}$  jusqu'à ce que ses sites de sorption soient saturés. Les relâchements en uranium sont donc très faibles lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  réf en eau synthétique du  $\text{COx}$ .

Ceci a également été observé par d'autres auteurs lors de la lixiviation de  $\text{UO}_2$  sous atmosphère anoxique par exemple en eau pure [35] [119] ou en eau carbonatée [122]. Ainsi, les concentrations en uranium en solution lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  réf (identique à celui de cette thèse) en eau carbonatée ( $\text{NaHCO}_3$   $10^{-3}$  M) atteignent un plateau à environ  $2 \cdot 10^{-10}$  à  $3 \cdot 10^{-10}$   $\text{mol.L}^{-1}$  c'est-à-dire 0,05 à 0,07  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (Figure IV-7).

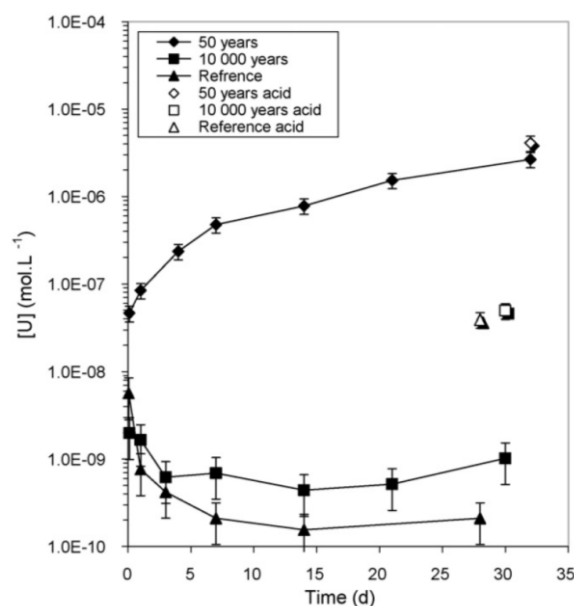


Figure IV-7 : Relâchements en uranium en solution lors de l'altération de différents types de  $\text{UO}_2$  en eau carbonatée ( $10^{-3}$  M) [122] :  $\blacktriangle$   $\text{UO}_2$  réf,  $\blacksquare$   $\text{UO}_2$  10000 ans et  $\blacklozenge$   $\text{UO}_2$  50.

Ce phénomène s'explique par la très faible activité alpha du lot  $\text{UO}_2$  réf ( $0,01 \text{ MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$ ) qui n'induit donc pas de production radiolytique d'espèces oxydantes (comme  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) par irradiation alpha de la solution. En l'absence d'espèces oxydantes produites par radiolyse, l'oxydation de l'uranium de la matrice  $\text{UO}_2$  et la dissolution oxydante associée n'ont pas lieu. Le système n'est donc pas contrôlé par une cinétique de dissolution liée à la radiolyse mais est piloté par la solubilité de  $\text{UO}_2$  amorphe hydraté. Cette expérience de référence valide aussi notre démarche expérimentale visant à éviter la présence d'oxydants autres que ceux générés par la radiolyse de l'eau.

### 3.2. Altération de $\text{UO}_2$ 10000 ans en eau synthétique du $\text{COx}$

Une expérience de lixiviation de  $\text{UO}_2$  10000 ans en eau du  $\text{COx}$  (notée 10000- $\text{COx}$ ) a été réalisée durant cette thèse. Pour rappel, les pré-lixiviations indiquaient un état de surface initial des pastilles utilisées proche de  $\text{UO}_2$  stœchiométrique. Dans un premier temps, les concentrations en uranium et le bilan de l'uranium relâché sont présentés. Les caractérisations de la surface de la pastille après altération sont ensuite détaillées. Finalement, les modélisations géochimiques viennent compléter les résultats expérimentaux et appuyer la discussion.

#### 3.2.1. Concentration en uranium en solution et bilan de l'uranium relâché

La Figure IV-8 présente l'évolution des concentrations en uranium en solution au cours des trois expériences de lixiviations suivantes :

- $\text{UO}_2$  réf altéré en eau synthétique du  $\text{COx}$  (expérience réf- $\text{COx}$  détaillée précédemment dans ce chapitre) ;
- $\text{UO}_2$  10000 ans altéré en eau carbonatée issue de la thèse de Muzeau [2] ;
- $\text{UO}_2$  10000 ans altéré en eau synthétique du  $\text{COx}$  (expérience 10000- $\text{COx}$ ).

La limite de solubilité de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  (à  $0,8 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) est également reportée sur le graphique.

Pour rappel, l'altération de  $\text{UO}_2$  réf en eau synthétique du  $\text{COx}$  mène à des concentrations en uranium en solution autour de  $0,2$  à  $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$  et proches de la limite de solubilité de  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ . De même, dans le cas de la lixiviation de  $\text{UO}_2$  10000 ans en eau carbonatée réalisée par Muzeau [2], les concentrations en uranium en solution sont d'environ  $0,1$ - $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ , ce qui est également proche de la limite de solubilité de  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ .

Lors de l'expérience de lixiviation de  $\text{UO}_2$  10000 ans en eau synthétique du  $\text{COx}$  réalisée dans cette thèse, le protocole analytique ayant permis d'abaisser la limite de quantification de l'uranium à  $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$  était déjà en place. Les concentrations en uranium en solution sont comprises entre  $0,2$  et  $1,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ , et en particulier la concentration en uranium dans le prélèvement ultra-filtré en fin d'expérience est de  $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Ces concentrations sont similaires à la fois à celles obtenues lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  10000 ans en eau carbonatée et lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  réf en eau synthétique du  $\text{COx}$ . Elles sont également proches de la limite de solubilité de  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ .



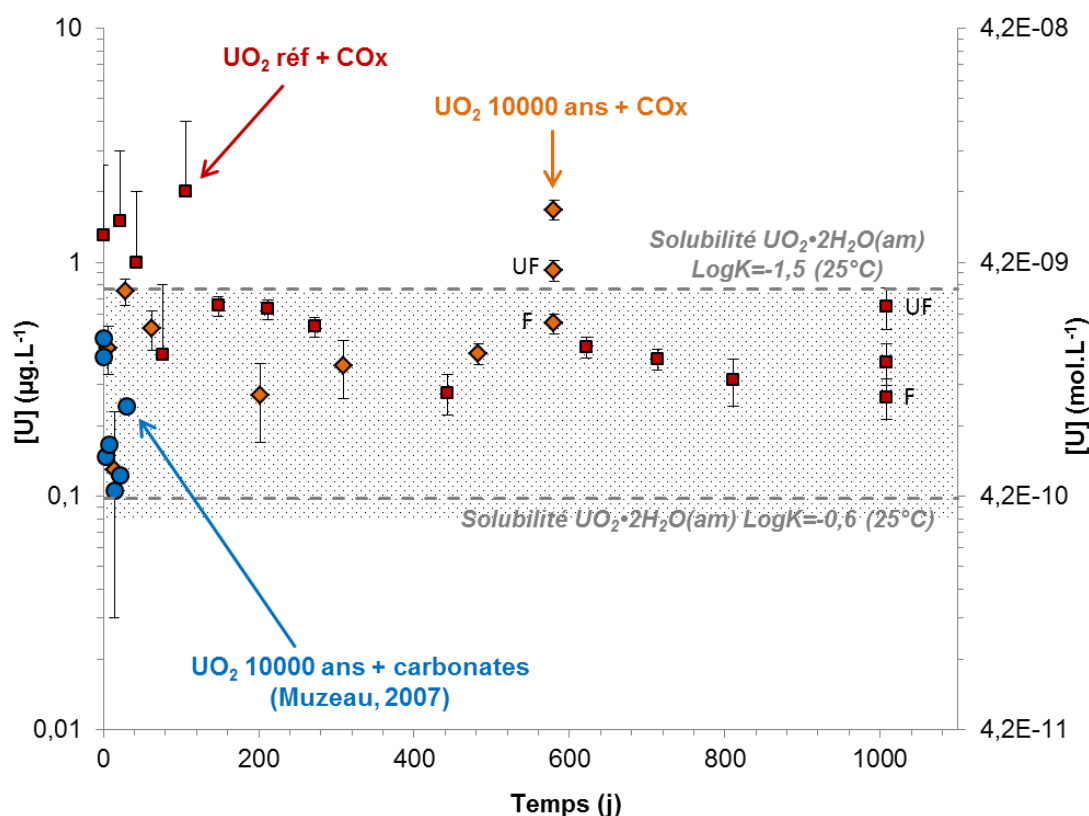


Figure IV-8 : Evolution des concentrations en uranium en solution au cours de l'altération de  $\text{UO}_2$  10000 ans et  $\text{UO}_2$  réf en eau synthétique du  $\text{COx}$ . Les données issues de la thèse de Muzeau [2] sur l'altération de  $\text{UO}_2$  10000 ans en eau carbonatée sont également reportées. Les solubilités de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  calculées pour deux  $\text{LogK}$  différents avec le logiciel Chess et la base de données ThermoChimie sont reportées sur le graphique. La zone grisée correspond à la gamme d'incertitudes basse des valeurs de solubilité donnée par Neck & Kim [77]. F : filtré, UF : ultra-filtré.

Un bilan en uranium a été réalisé en fin d'expérience à l'aide de l'acidification de la solution et de rinçes acides du réacteur en titane ( $\text{TiO}_2$ ). La répartition de l'uranium entre les fractions soluble, colloïdale et sorbée/précipitée sur  $\text{TiO}_2$  est donnée dans la Figure IV-9. Très peu d'uranium (<10%) se trouve en réalité en solution sous forme soluble ou colloïdale. Environ 90% de l'uranium est sorbé ou précipité sur le matériel en titane mais cela représente seulement 1,5  $\mu\text{g}$ . La capacité de sorption de U(IV) du réacteur en titane ( $\text{TiO}_2$ ) au contact de la solution de lixiviation a été calculée précédemment dans ce chapitre (paragraphe 3.1.3) : elle serait d'environ 5,3  $\mu\text{g}$  de U(IV) (pour 138  $\text{cm}^2$  de  $\text{TiO}_2$ , soit 150 mL de solution). La quantité d'uranium retrouvée sur le matériel en titane serait donc compatible avec une sorption de U(IV) sur  $\text{TiO}_2$ . Comme pour le cas de  $\text{UO}_2$  réf altéré en eau du  $\text{COx}$ , le matériel en  $\text{TiO}_2$  peut agir comme une « pompe » à U(IV). La perte de U(IV) en solution par sa sorption est compensée par la dissolution de U(IV) à la surface de  $\text{UO}_2$  jusqu'à ce que les sites de sorption de  $\text{TiO}_2$  soient saturés.

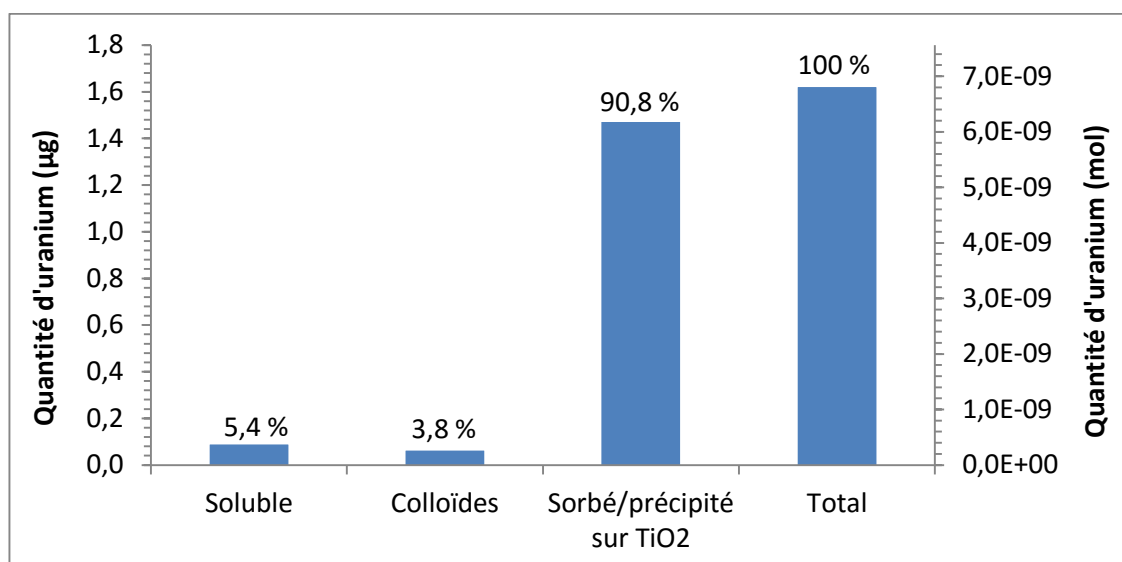


Figure IV-9 : Répartition de l'uranium entre les fractions soluble, colloïdale et sorbée/précipitée sur  $\text{TiO}_2$  à la fin de l'expérience de lixiviation de  $\text{UO}_2$  10000 ans en eau synthétique du COx.

Les résultats de l'altération de  $\text{UO}_2$  10000 ans en eau synthétique du COx sont très similaires à ceux obtenus lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  réf en eau synthétique du COx. Il semble donc que, comme pour  $\text{UO}_2$  réf, il n'y ait pas ou très peu de dissolution oxydante dans le cas de  $\text{UO}_2$  10000 ans altéré en eau synthétique du COx du fait de la très faible activité alpha de ce lot. Après saturation des sites de sorption de  $\text{TiO}_2$ , le système atteint un équilibre et l'altération de  $\text{UO}_2$  10000 ans est contrôlée par la solubilité de  $\text{UO}_2$  amorphe hydraté. La surface d'une pastille de  $\text{UO}_2$  10000 ans altérée en eau synthétique du COx a néanmoins été observée au MEB afin de confirmer cette hypothèse.

### 3.2.2. Caractérisation de la surface de la pastille après altération

La surface d'une pastille de  $\text{UO}_2$  10000 ans altérée en eau synthétique du COx a été observée par microscopie électronique à balayage. Les micrographies (Figure IV-10) ne révèlent pas de précipitation sur la surface de  $\text{UO}_2$  10000 ans (dans les limites de la technique). Des analyses EDS ont également été réalisées sur la surface de  $\text{UO}_2$  et un spectre typiquement obtenu est présenté sur la Figure IV-11. Les signaux les plus élevés sont ceux de l'uranium et de l'oxygène ce qui est cohérent avec l'observation au MEB. Cependant, un très faible signal attribué au silicium est également présent. Il peut s'agir de silicium adsorbé sur  $\text{UO}_2$  ou d'une très fine couche de précipité à base de Si et éventuellement U.



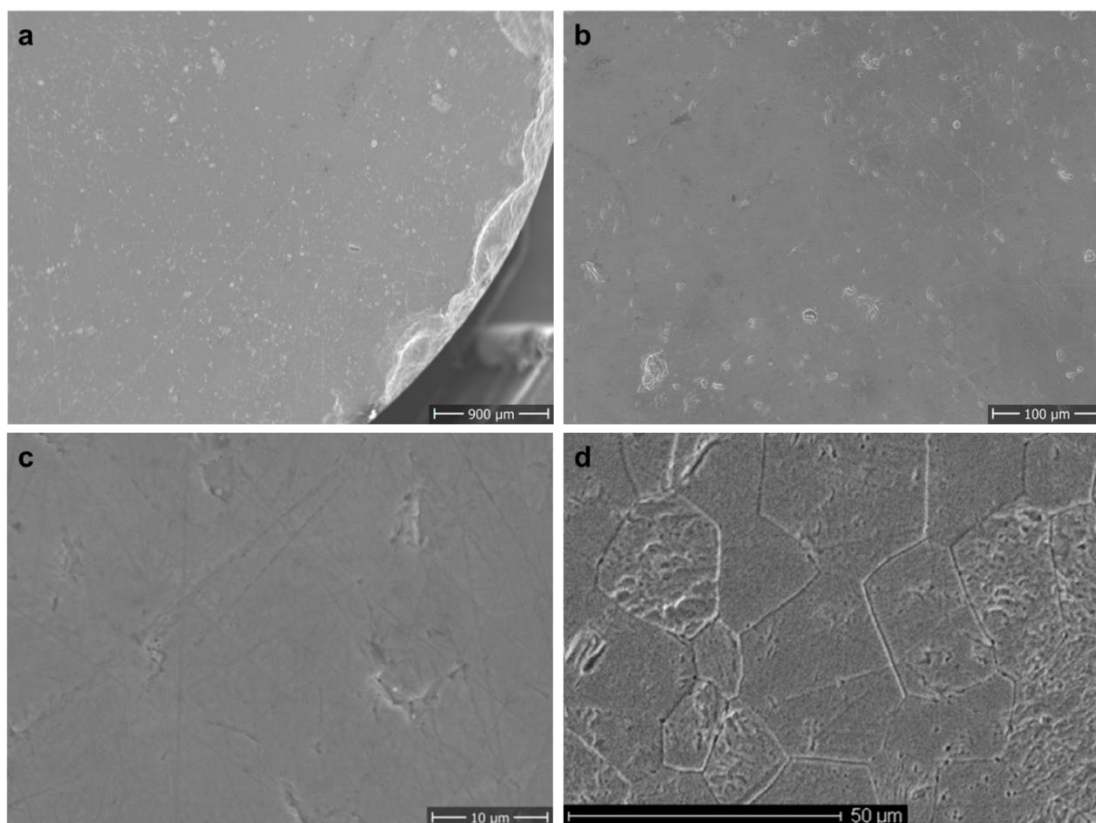


Figure IV-10 : Micrographies MEB (a-c) de la surface d'une pastille de  $\text{UO}_2$  10000 ans après altération en eau synthétique du COx à un grossissement de plus en plus élevé et (d) comparaison avec l'état initial.

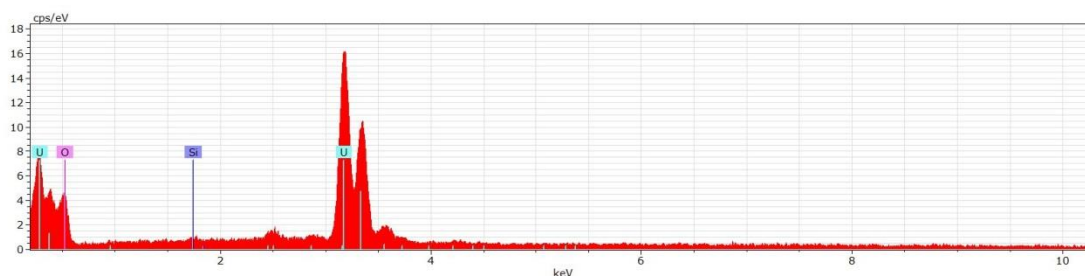


Figure IV-11 : Spectre d'analyse EDS typiquement obtenu sur la surface d'une pastille de  $\text{UO}_2$  10000 ans après altération en eau synthétique du COx.

### **3.2.3. Modélisation de l'altération de $\text{UO}_2$ 10000 ans en eau synthétique du COx**

La dissolution de  $\text{UO}_2$  10000 ans en eau synthétique du COx a été simulée à partir du modèle géochimique présenté dans le chapitre III et les résultats sont présentés sur la Figure IV-12.

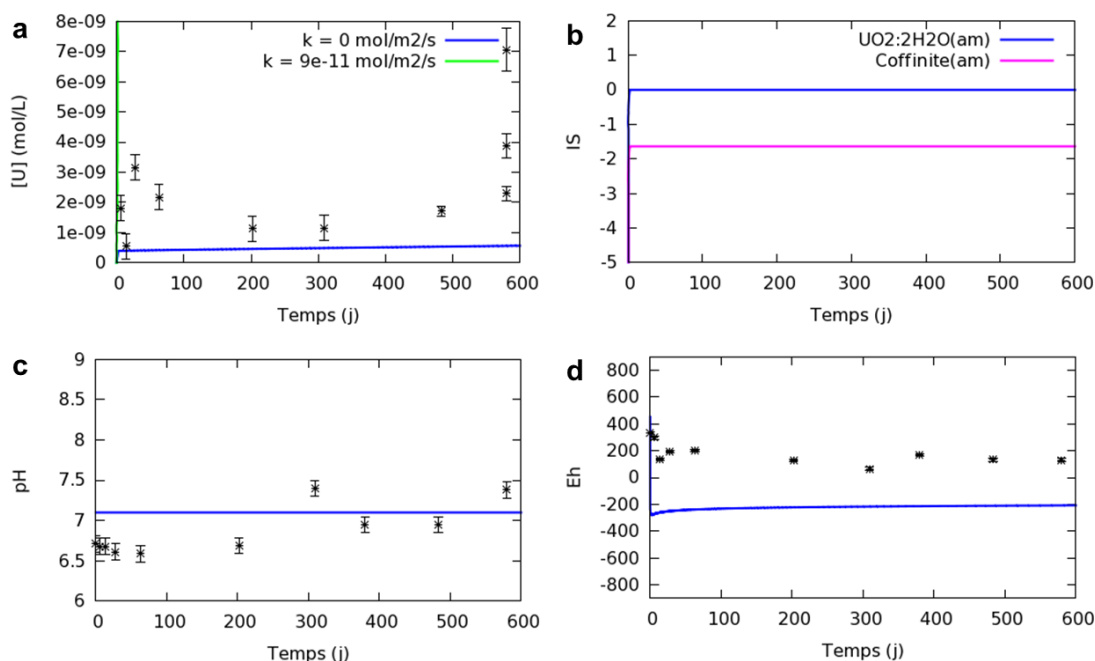


Figure IV-12 : Modélisation de l'altération de  $\text{UO}_2$  10000 ans en eau synthétique du  $\text{COx}$  : a) concentration en uranium en solution, b) indices de saturation (IS) de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  et de la coffinite(am), c) pH, d) Eh. Les points représentent les données expérimentales issues de l'expérience 10000-COx.

Notons tout d'abord que la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a dû être supprimée (constante cinétique  $k = 0 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) par rapport à la valeur calculée à partir de l'activité de  $\text{UO}_2$  10000 ans ( $k = 9.10^{-11} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) pour représenter correctement les concentrations en uranium en solution (Figure IV-12 a). C'est également ce qui avait été observé en eau carbonatée lors de l'ajustement de cette constante (section III.3.2.1.2) et qui peut être attribué à l'effet de seuil en activité alpha, au-dessous duquel la dissolution oxydante ne se produit plus, observé dans la littérature [8].

La dissolution réductrice de la matrice  $\text{UO}_2$  est pilotée par une cinétique lente. L'évolution de la concentration en uranium en solution dans le temps atteint néanmoins un plateau après quelques jours suite à la précipitation de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  à faibles concentrations (autour de  $10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ ). La solubilité en uranium calculée est en adéquation avec les données expérimentales. L'indice de saturation de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  est donc égal à zéro à la Figure IV-12b. Par contre, le modèle ne prévoit pas de précipitation d'une phase secondaire à base de silicium et d'uranium de type coffinite(am) car son indice de saturation reste toujours négatif (Figure IV-12b). Il serait néanmoins intéressant de tester des données thermodynamiques plus récentes de la coffinite [123] pour consolider cette hypothèse. Le silicium détecté par EDS sur la surface de la pastille serait donc plutôt dû à un phénomène de déposition en surface de silice plus ou moins cristallisée. L'indice de saturation de la calcédoine dans l'eau synthétique du  $\text{COx}$  ( $\text{IS} = -0,008$ , calcul CHESS avec la base EQ3/6) va dans ce sens.

Le pH et le potentiel redox restent constants dans le temps du fait de la très faible réactivité chimique globale du système, tant expérimentalement que dans les calculs

(Figure IV-12c-d). On notera que le potentiel expérimental est moins réducteur que le potentiel calculé, ce dernier étant principalement contrôlé par  $\text{U(IV)}$  dissous.

#### **3.2.4. Conclusion sur l'altération de $\text{UO}_2$ 10000 ans en eau synthétique du COx**

Le lot  $\text{UO}_2$  10000 ans présente le même comportement que le lot  $\text{UO}_2$  réf lors de l'altération en eau synthétique du COx. En effet, les concentrations en uranium en solution sont très faibles et dans la gamme de solubilité de  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O(am)}$ . La part la plus importante de l'uranium relâché est sorbée sur les parois du réacteur en  $\text{TiO}_2$  mais représente une quantité très faible (quelques  $\mu\text{g}$ ). Aucune phase secondaire n'a été repérée sur la surface de la pastille de  $\text{UO}_2$  10000 ans mais, contrairement au lot  $\text{UO}_2$  réf, une très faible quantité de silicium a été détectée sur la surface de  $\text{UO}_2$  10000 ans. La présence de silicium ne semble cependant pas avoir d'influence notable sur l'altération dans ce cas puisque les concentrations en uranium en solution sont également très proches de celles obtenues lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  10000 ans en eau carbonatée [2] [122]. L'altération de  $\text{UO}_2$  10000 ans en eau synthétique du COx est donc extrêmement faible bien que l'activité de ce lot soit de  $18 \text{ MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$ .

### 3.3. Altération de $\text{UO}_2$ 50 ans en eau synthétique du COx

L'altération en eau synthétique du COx du lot  $\text{UO}_2$  50 ans, présentant une activité alpha plus élevée que  $\text{UO}_2$  réf et  $\text{UO}_2$  10000 ans, va maintenant être étudiée. Trois expériences de lixiviation de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau synthétique du COx sous atmosphère anoxique ont été réalisées. Pour deux de ces expériences (50-COx-1 et 50-COx-2), les pastilles de  $\text{UO}_2$  50 ans possédaient un état de surface initial proche de  $\text{UO}_2$  stœchiométrique. Les résultats de ces deux lixiviations sont présentés et discutés en premier. La troisième expérience (50-COx-3), pour laquelle les pastilles de  $\text{UO}_2$  50 ans possédaient une couche oxydée initiale, sera ensuite détaillée et permettra de mettre en évidence l'effet d'une couche oxydée initiale sur les relâchements en uranium lors de la lixiviation.

Dans un premier temps, les résultats des analyses de solutions seront présentés. Les mécanismes possibles de dissolution de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau du COx seront ensuite discutés à l'aide des résultats des caractérisations de surface et des modélisations géochimiques.

#### 3.3.1. Concentration en uranium en solution

La Figure IV-13 présente l'évolution des concentrations en uranium en solution au cours du temps pour les lixiviations suivantes :

- $\text{UO}_2$  réf en eau du COx détaillée précédemment dans le chapitre (expérience réf-COx) ;
- $\text{UO}_2$  50 ans en eau carbonatée ( $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-3} \text{ M}$ ) issue de la thèse de Muzeau [2] ;
- $\text{UO}_2$  50 ans en eau du COx (deux expériences : 50-COx-1 et 50-COx-2).

Comme montré précédemment dans ce chapitre, la lixiviation de  $\text{UO}_2$  réf en eau du COx mène à des concentrations en uranium très faibles, inférieures au  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , car la dissolution oxydante n'a pas lieu du fait de la très faible activité alpha de ce lot.

En revanche, dans le cas de la lixiviation de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau du COx, les concentrations en uranium en solution ne cessent d'augmenter au cours du temps. Elles atteignent une dizaine de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  au bout d'environ un an de lixiviation. Les deux expériences réalisées (50-COx-1 et 50-COx-2) ont mené à des résultats identiques ce qui montre la reproductibilité des résultats lorsque les lots de  $\text{UO}_2$  présentent un état initial similaire suite au recuit et aux pré-lixiviations. L'augmentation de la concentration en uranium en solution dans le cas de  $\text{UO}_2$  50 ans indique que la radiolyse alpha et la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  se produisent à cause de l'activité alpha plus élevée de ce lot.

D'autre part, la lixiviation de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau carbonatée réalisée par Muzeau [2] entraîne des concentrations en uranium en solution bien plus élevées et qui

augmentent beaucoup plus rapidement qu'en eau du COx. En effet, au bout de seulement 1 mois de lixiviation, la concentration en uranium en solution atteint environ  $630 \mu\text{g.L}^{-1}$ . L'eau synthétique du COx contient une teneur en carbonates de  $2.10^{-3} \text{ M}$ , soit une concentration du même ordre de grandeur que dans l'eau carbonatée de l'expérience de Muzeau [2]. On pourrait donc s'attendre à ce que les concentrations en uranium en solution soient semblables dans les lixiviations de  $\text{UO}_2$  50 ans en carbonatée et en eau du COx car :

- les deux lots de  $\text{UO}_2$  ont la même activité alpha : la radiolyse alpha de l'eau et l'oxydation de  $\text{UO}_2$  qui s'ensuit devraient donc être identiques ;
- les teneurs en carbonates, un très fort complexant de U(VI), sont similaires et devraient donc permettre de dissoudre l'uranium oxydé de la matrice  $\text{UO}_2$  à des vitesses semblables.

Cependant, on constate un effet de l'eau synthétique du COx qui abaisse fortement les concentrations en uranium en solution par rapport à l'eau carbonatée lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans. Un bilan en uranium relâché a néanmoins été réalisé en fin d'expériences à l'aide de rinçes acides afin d'estimer la présence de colloïdes et d'uranium sorbé ou précipité sur matériel.

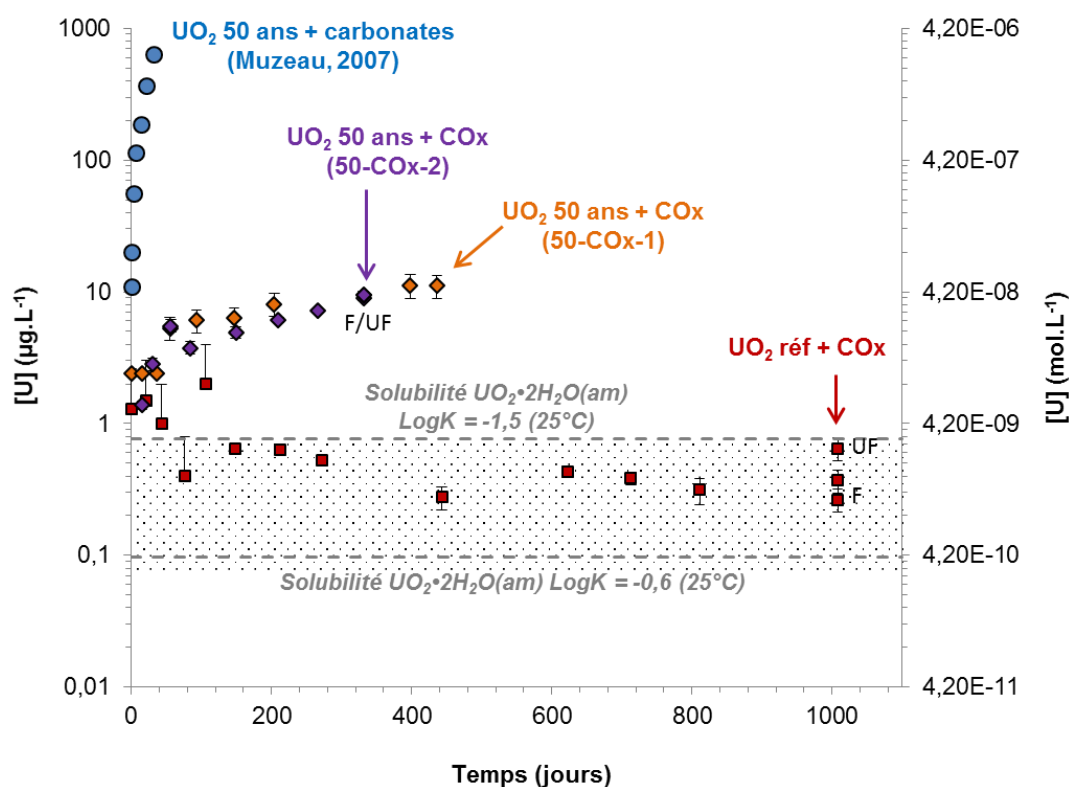


Figure IV-13 : Evolution des concentrations d'uranium en solution au cours de la lixiviation de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau synthétique du COx. Les concentrations en uranium en solution au cours des lixiviations de  $\text{UO}_2$  réf en eau du COx et de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau carbonatée sont également reportées sur le graphique. Les solubilités de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  calculées pour deux  $\text{LogK}$  différents avec le logiciel CHESS et la base de données ThermoChimie sont reportées sur le graphique. La zone grisée correspond à la gamme d'incertitudes basse des valeurs de solubilité donnée par Neck & Kim [8]. F : filtré ; UF : ultra-filtré.

### 3.3.2. Bilan de l'uranium relâché

Le bilan en uranium à la fin des expériences de lixiviation de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau du COx (Figure IV-14) indique que la majorité de l'uranium ne se trouve pas en solution (seulement environ 30 %). En effet, un peu plus de 20 % de l'uranium est sous la forme de colloïdes, tandis que la majorité est sorbée ou précipitée sur le matériel en titane. En prenant en compte l'uranium colloïdal, sorbé et précipité sur  $\text{TiO}_2$ , la quantité totale d'uranium relâché atteint seulement 2,3 et 2,7  $\mu\text{g}$  respectivement au bout de 436 et 331 jours de lixiviation dans les deux expériences 50-COx-1 et 50-COx-2.

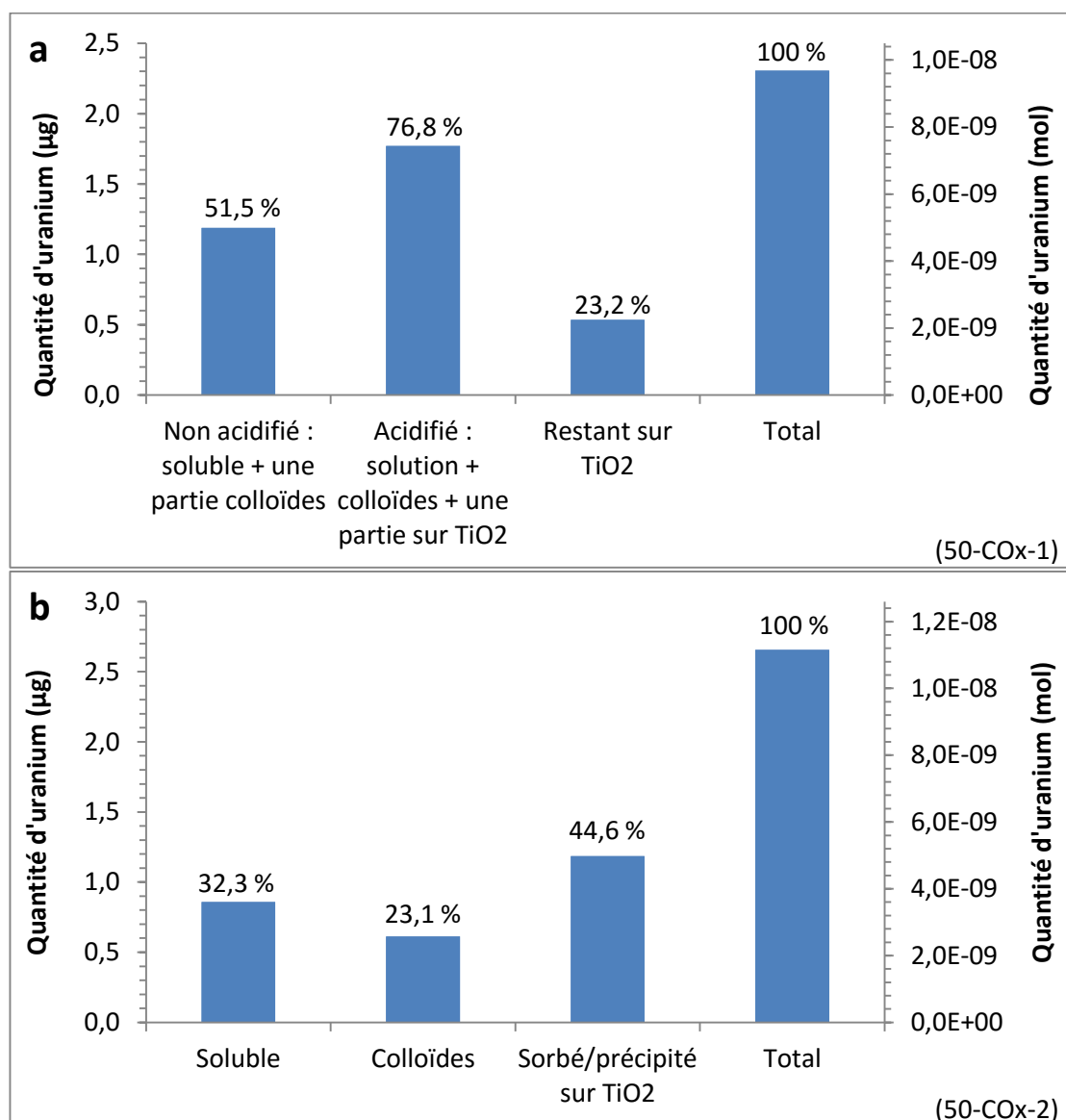


Figure IV-14 : Répartition de l'uranium entre les fractions soluble, colloïdale et sorbée/précipitée à la fin des expériences de lixiviation de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau synthétique du COx : (a) expérience 50-COx-1 et (b) expérience 50-COx-2.

Lors de l'expérience de lixiviation de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau carbonatée de Muzeau [2], la concentration en uranium en solution atteignait environ  $630 \mu\text{g.L}^{-1}$  à l'issue de seulement un mois de lixiviation. Le volume de lixiviat étant de 150 mL environ, cela correspond à une quantité de  $94,5 \mu\text{g}$  d'uranium en solution en un mois.

Ainsi, même en tenant compte de l'uranium colloïdal, sorbé et précipité sur  $\text{TiO}_2$ , la quantité d'uranium relâché au bout d'un an de lixiviation de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau synthétique du COx est très inférieure à celle uniquement en solution au bout d'un mois de lixiviation de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau carbonatée (sous réserve de précipitation à la surface de  $\text{UO}_2$ ).

Cette baisse des relâchements en uranium lors de la lixiviation de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau du COx par rapport à l'eau carbonatée peut être expliquée par différentes hypothèses telles qu'une reprécipitation de l'uranium ou une inhibition des relâchements en uranium à cause d'un ou plusieurs élément(s) présent(s) dans l'eau du COx. Ces hypothèses de mécanismes sont présentées et discutées dans le paragraphe suivant.

### **3.3.3. Hypothèses sur les mécanismes d'altération de $\text{UO}_2$ 50 ans en eau synthétique du COx**

Différents phénomènes peuvent être à l'origine de la baisse de la concentration en uranium en solution lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau synthétique du COx par rapport à l'eau carbonatée. Trois hypothèses sont envisagées et étudiées ci-après :

- l'inhibition de la production radiolytique de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par une ou des espèces présentes dans l'eau synthétique du COx ;
- la précipitation d'une phase secondaire d'uranyle ;
- l'inhibition de la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  par une ou des espèces présentes dans l'eau synthétique du COx.

#### **3.3.3.1. Hypothèse 1 : inhibition de la production radiolytique de $\text{H}_2\text{O}_2$ par une ou des espèces présentes dans l'eau synthétique du COx**

##### **La radiolyse de l'eau**

Lorsque l'eau n'est pas pure, les espèces qu'elle contient peuvent également subir la radiolyse. Si la concentration de l'espèce considérée est supérieure à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , il peut y avoir un effet direct du rayonnement sur le soluté (ionisation) et des réactions au niveau des grappes d'ionisation de l'eau. Il faut alors prendre en compte de nouveaux rendements primaires pour ces espèces générées et donc modifier les rendements primaires de l'eau. Dans le cas de l'eau du COx, les concentrations des espèces sont très inférieures à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , celles-ci ne subissent donc pas un effet



direct du rayonnement et les rendements primaires de l'eau pure peuvent alors être utilisés.

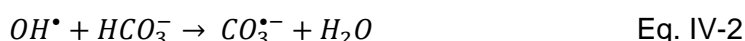
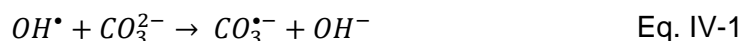
Cependant, les radicaux produits par radiolyse (comme OH<sup>•</sup>) peuvent réagir avec les espèces présentes en solution (telles que les carbonates, les chlorures, etc.) quelle que soit leur concentration. En plus des réactions en eau pure, des réactions chimiques supplémentaires faisant intervenir les espèces présentes dans l'eau du COx doivent donc être considérées.

Eriksen et al. [124] ont montré que les rendements alpha de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> diminuaient expérimentalement en présence de carbonates et chlorures (concentration = 2.10<sup>-3</sup> M) par rapport à une eau pure, mais n'ont pas retrouvé ce résultat avec les modélisations CHEMSIMUL effectuées selon eux à cause du système de réactions radiolytiques inadéquat. Les carbonates et les chlorures étant présents dans l'eau synthétique du COx, nous allons étudier l'effet de ces deux espèces sur la production radiolytique des espèces radicalaires et moléculaires. Pour cela, il faut prendre en compte les réactions entre ces espèces et celles issues de la radiolyse de l'eau pure dans les calculs de radiolyse.

### **Les réactions avec les carbonates**

Les ions carbonate et hydrogénocarbonate peuvent réagir avec les espèces issues de la radiolyse de l'eau pure précédemment citées pour produire de nouvelles espèces ioniques comme HCOO<sup>-</sup> (formiate), C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> (oxalate) et C<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>, ou radicalaires telles que CO<sub>3</sub><sup>•-</sup>, CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>•-</sup> et C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>•3-</sup> [125].

Le radical carbonate CO<sub>3</sub><sup>•-</sup> est l'espèce carbonatée issue de la radiolyse la plus courante. Il se forme par réaction entre CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ou HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et le radical OH<sup>•</sup> selon les réactions :



CO<sub>3</sub><sup>•-</sup> est un oxydant (E°=1,59 V/ESH) [126] qui peut donc aussi oxyder la matrice UO<sub>2</sub>. Cependant, il a été observé par Amme et al. [127] qu'en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, les carbonates à faible concentration avaient pour effet de diminuer la dissolution oxydante de la matrice car :

- l'augmentation de la dissolution par complexation entre l'uranium et les carbonates ne semble pas s'appliquer pour [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] < 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> ;
- les carbonates consomment l'oxydant OH<sup>•</sup> (issu de la radiolyse et de la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) pour former CO<sub>3</sub><sup>•-</sup> qui est un oxydant moins fort que OH<sup>•</sup> (E°=2,02 V/ESH).

### **Les réactions avec les chlorures**

Comme les carbonates, les chlorures peuvent réagir avec les espèces issues de la radiolyse de l'eau pure pour former de nouvelles espèces radicalaires telles que Cl<sup>•</sup>,



Cl<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClOH<sup>-</sup> ou ioniques comme ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> (chlorate), ClO<sup>-</sup> (hypochlorite), ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> (chlorite), etc. [128].

### **Calcul de la production radiolytique en eau du COx**

Afin d'évaluer si les carbonates et les chlorures présents dans l'eau du COx peuvent être à l'origine d'une baisse de la production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par radiolyse (pour rappel l'espèce la plus importante vis-à-vis de la dissolution oxydante [7]), des calculs de radiolyse de l'eau en milieu homogène ont été réalisés avec le logiciel CHEMSIMUL [129]. La méthode consiste à comparer la production radiolytique de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en eau pure et celles en présence de carbonates et/ou de chlorures.

Les rendements primaires utilisés sont ceux de la radiolyse alpha de l'eau pure et les concentrations initiales des espèces sont celles dans l'eau synthétique du COx. Les réactions radiolytiques de l'eau pure, des carbonates et des chlorures sont issues du rapport « Spent Fuel Stability » de la Commission européenne [8]. Les pertes par transport diffusif vers le « bulk » des espèces sont simulées par des réactions cinétiques dont les constantes  $k$  sont calculées à partir de la formule suivante :

$$k = \frac{D}{l_1 \cdot l_2} \quad \text{Eq. IV-3}$$

Avec :

- $D$  : coefficient de diffusion (de  $1,0 \cdot 10^{-5}$  à  $4,8 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> selon l'espèce)
- $l_1$  : épaisseur d'eau concernée par la radiolyse (=40 µm pour la radiolyse alpha)
- $l_2$  : épaisseur de la couche de diffusion (de 40 à 200 µm selon l'espèce).

Toutes ces données nécessaires à la modélisation sont données en Annexe 2.

Les simulations ont été réalisées sur 10 jours seulement car les concentrations des espèces atteignent très rapidement un état stationnaire. La dose totale est de  $4,0344 \cdot 10^5$  Gy correspondant à la dose libérée par UO<sub>2</sub> 50 ans en 10 jours (débit de dose alpha de UO<sub>2</sub> 50 ans =  $0,47$  Gy.s<sup>-1</sup>).

La Figure IV-15 présente l'évolution des concentrations en fonction du temps obtenue lors des simulations CHEMSIMUL pour quatre cas :

- a) en eau pure ;
- b) en présence des carbonates de l'eau du COx ;
- c) en présence des chlorures de l'eau du COx ;
- d) en présence à la fois des carbonates et des chlorures de l'eau du COx.

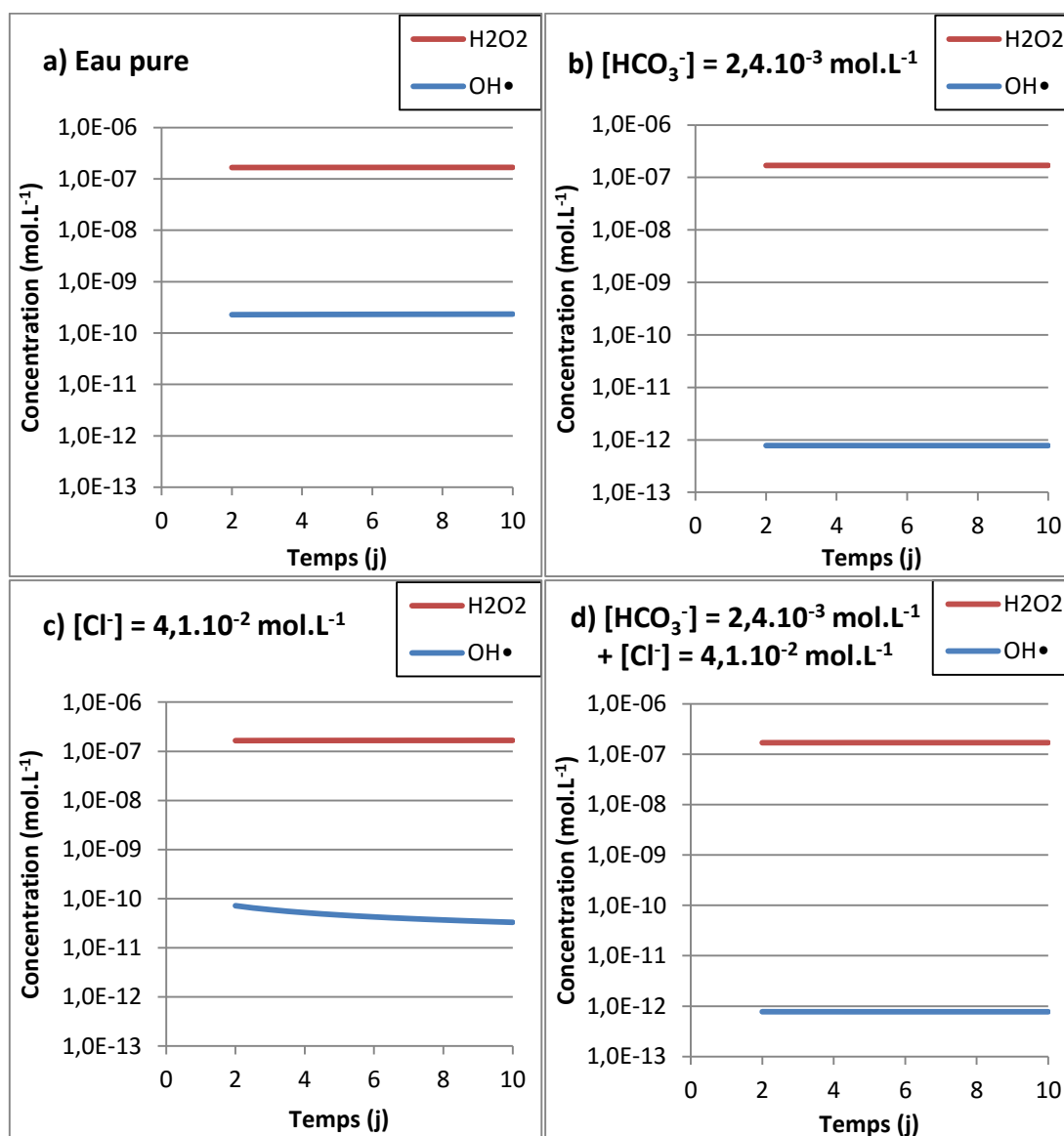


Figure IV-15 : Production radiolytique des espèces oxydantes  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{OH}^\bullet$  calculée avec le logiciel CHEMSIMUL : a) en eau pure, b) en présence de carbonates, c) en présence de chlorures, et d) en présence de carbonates et de chlorures. Les concentrations en carbonates et en chlorures choisies sont celles dans l'eau synthétique du COx.

Pour des raisons de clarté des graphiques, seules les concentrations des espèces  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{OH}^\bullet$  sont présentées. Les autres espèces sont très minoritaires et leur concentration n'est pas ou peu affectée par la présence des carbonates et des chlorures.

La concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  n'est pas influencée par la présence de carbonates et de chlorures aux concentrations de l'eau du COx, contrairement à celle de  $\text{OH}^\bullet$  qui diminue en particulier en présence de carbonates. Cependant, la molécule  $\text{H}_2\text{O}_2$ , qui est considérée comme l'espèce oxydante la plus importante vis-à-vis de la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  [7], est largement majoritaire par rapport aux autres

espèces radiolytiques y compris  $\text{OH}^\bullet$ . De plus, l'eau du COx contient pratiquement la même teneur en carbonates ( $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) que celle de l'eau carbonatée utilisée dans les expériences de Muzeau ( $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) donc une inhibition de la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  50 ans par les carbonates semble peu probable.

Une inhibition de la production radiolytique de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par les carbonates et les chlorures présents dans l'eau du COx n'est donc pas démontrée par les calculs CHEMSIMUL. Cette hypothèse ne semble pas être l'explication de la baisse de concentration en uranium en solution lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau du COx par rapport à l'eau carbonatée.

### 3.3.3.2. Hypothèse 2 : Précipitation d'une phase secondaire d'uranyle

La seconde hypothèse pouvant expliquer la diminution de la concentration en uranium en solution lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau du COx par rapport à l'eau carbonatée est la précipitation d'une phase secondaire d'uranyle due à la présence de certaines espèces dans l'eau du COx. Afin de vérifier cette hypothèse, la surface des pastilles de  $\text{UO}_2$  50 ans après altération en eau du COx a été caractérisée par MEB associé à des analyses EDS.

#### Caractérisations de la surface de $\text{UO}_2$ 50 ans

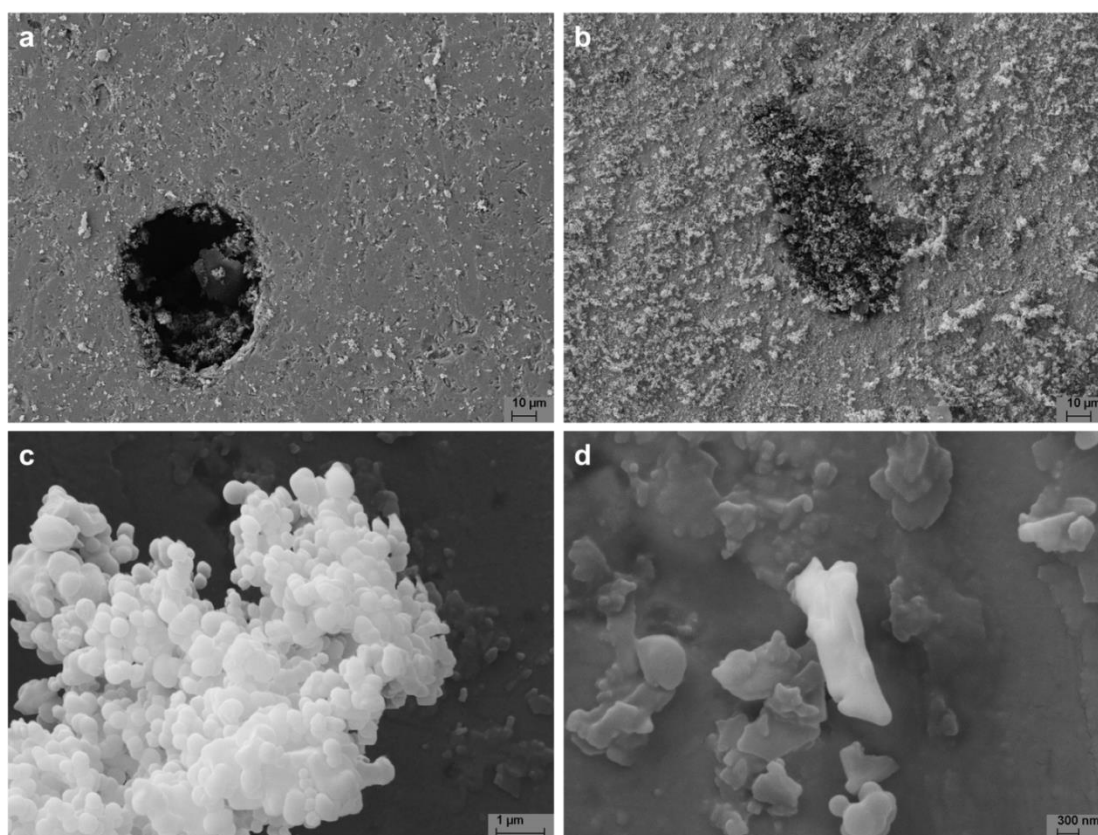


Figure IV-16 : Micrographies MEB de la surface d'une pastille de  $\text{UO}_2$  50 ans après altération en eau synthétique du COx à un grandissement de plus en plus élevé.

Les micrographies MEB de la surface d'une pastille de  $\text{UO}_2$  50 ans altérée en eau synthétique du COx sont présentées sur la Figure IV-16. Contrairement aux pastilles de  $\text{UO}_2$  10000 ans altérées en eau du COx, la surface de  $\text{UO}_2$  50 ans présente une précipitation massive avec deux morphologies de précipités différentes :

- Des amas de nano-billes (Figure IV-16c) dont la taille globale peut atteindre plusieurs microns. Ces précipités étaient assez peu stables sous le faisceau et avaient tendance à « fondre » lors de l'analyse EDS (Figure IV-17a).
- Des précipités plus plats et sans forme particulière, semblant plus cristallins que les nano-billes (Figure IV-16d). Ceux-ci étaient stables sous le faisceau lors des analyses EDS (Figure IV-17b).

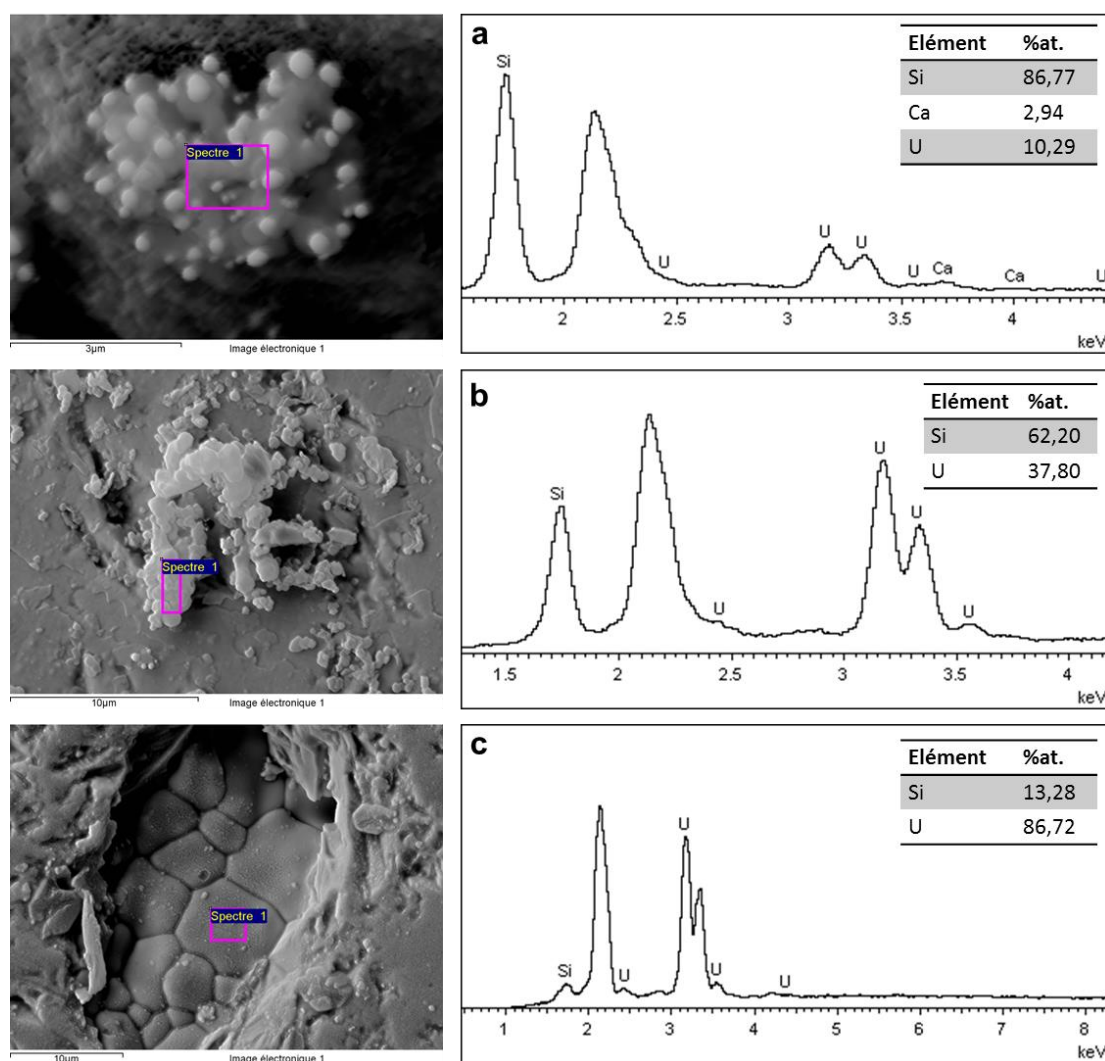


Figure IV-17 : Analyses EDS réalisées à la surface d'une pastille de  $\text{UO}_2$  50 ans après altération en eau synthétique du COx (tension d'accélération = 20 kV). Le pic à 2,15 keV correspond à l'or utilisé pour la métallisation et est exclu du bilan élémentaire.

Les analyses EDS indiquent la présence de silicium et d'uranium pour ces deux précipités de morphologies différentes (Figure IV-17 a, b). Cependant, il est difficile d'établir une composition moyenne à cause de la disparité des teneurs en Si et U obtenues. En effet, même si dans la mesure du possible les analyses ont été effectuées sur les précipités de plus grosse épaisseur, la taille des précipités reste petite par rapport au volume analysé par EDS qui est de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ . De plus, certains précipités se désagrègent sous le faisceau au cours de l'analyse. Il est donc possible qu'une partie non quantifiable du signal de l'uranium provienne du substrat  $\text{UO}_2$ . Notons néanmoins que la présence de silicium est également détectée où il n'y a pas de précipité visible, par exemple sur les grains de  $\text{UO}_2$  (Figure IV-17c). Une faible présence de silicium avait aussi été détectée par EDS sur la surface des pastilles de  $\text{UO}_2$  10000 ans lixiviées en eau du COx sans qu'aucune précipitation ne soit visible au MEB.

La spectroscopie Raman n'a malheureusement pas permis de caractériser cette (ou ces) phase(s). Non seulement la résolution du microscope optique associé au Raman ne permettait pas de différencier les deux morphologies, mais les spectres Raman obtenus n'ont pu être rapprochés d'une phase connue ou étaient perturbés par le phénomène de luminescence. Cependant, les spectres exploitables obtenus ne présentaient pas de pics vers la zone  $800\text{-}850\text{ cm}^{-1}$  typiques des silicates d'uranyle les plus communs (soddyite, haiweeite, uranophane).

### **Discussion sur la nature des phases précipitées**

Les précipités observés présentent des compositions similaires (Si et potentiellement U) et deux morphologies différentes, mais les caractérisations de surface ne permettent pas de conclure s'il s'agit de deux phases différentes ou non.

Amme et al [130] ont également observé deux types de précipités différents lors d'une lixiviation d' $\text{UO}_2$  en présence de  $\text{SiO}_2$  colloïdal (à  $10^{-2}\text{ M}$ ) dans une solution de KCl ( $0,003\text{ M}$ ) à  $95^\circ\text{C}$  pendant 1000 h (pH proche de la neutralité). Les deux précipités étaient différents en taille et en forme : il s'agissait d'une part d'agrégats cristallins d'environ  $5\text{ }\mu\text{m}$  de diamètre, et d'autre part de petites particules (de  $0,1$  à  $0,2\text{ }\mu\text{m}$ ) de forme sphérique et régulière. Les analyses EDS ont détecté le signal du silicium et de l'uranium pour ces deux types de phases. Selon les auteurs, les sphérules seraient de la silice colloïdale identique à celle ajoutée au début de leur expérience, tandis que les précipités cristallins seraient le silicate d'uranyle appelé soddyite ( $(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Il semble probable que les nano-billes de notre expérience soient de la silice amorphe similaire à celle observée par ces auteurs. En revanche, il est difficile dans notre cas d'attribuer les précipités semblant plus cristallins à la soddyite car cette phase apparaît plutôt pour des teneurs en Si et/ou température plus élevées que celles de notre expérience ( $2\text{-}3 \cdot 10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ). En effet, Amme et al. ont observé la soddyite pour une concentration de  $10^{-2}\text{ M}$   $\text{SiO}_2(\text{coll})$  et à  $95^\circ\text{C}$ , tandis qu'à  $10^{-4}\text{ M}$   $\text{SiO}_2(\text{coll})$  ces auteurs n'ont pas détecté de précipitation [130]. De même, Ritherdon et al. ont étudié l'altération de métaschoepite synthétique en présence de silicates en solution à  $70^\circ\text{C}$  [131]. Dans ce cas, la formation de soddyite n'a été



observée que lorsque la concentration en silicates était de l'ordre de  $10^{-1}$  M. De plus, la modélisation réalisée à partir du modèle décrit au chapitre III ne prévoit pas la précipitation de soddyite lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau synthétique du COx puisque l'indice de saturation reste toujours négatif (Figure IV-18). Si celle-ci se produisait elle conduirait à des concentrations en uranium en solution très supérieures à celles observées dans l'expérience (limites de solubilité en eau du COx des soddyites « synt1 » et « synt2 » de la base ThermoChimie respectivement à  $83 \text{ mg.L}^{-1}$  et  $160 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{UO}_2^{2+}$ ).

Une seule autre phase à base uniquement d'uranium et silicium existe. Il s'agit de la coffinite ( $\text{USiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) mais qui contrairement à la soddyite est composée de U(IV). Cependant, cette phase à base de U(IV) se forme en milieu réducteur [132]. En l'absence de réducteur dans notre système, il est difficile d'imaginer la précipitation d'une phase à base de U(IV) à partir de U(VI) en solution issu de la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$ . De plus, les précipités sont situés à la surface des pastilles de  $\text{UO}_2$  qui sont le lieu de génération radiolytique de l'espèce oxydante  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Comme pour la soddyite, la modélisation de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau synthétique du COx, réalisée à partir du modèle décrit au chapitre III, ne prévoit pas sa précipitation (indice de saturation  $< 0$ ) (Figure IV-18).

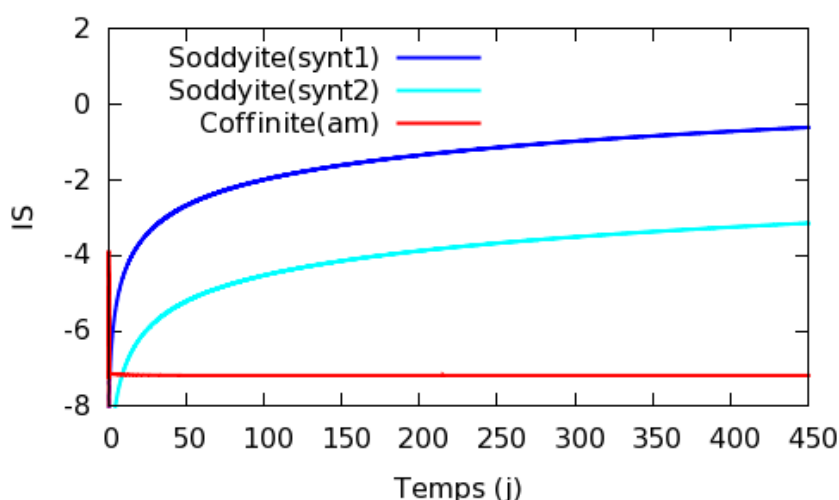


Figure IV-18 : Modélisation de l'évolution au cours du temps de l'indice de saturation (IS) de la soddyite et la de coffinite lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau synthétique du COx.

Les caractérisations réalisées appuyées par les modélisations tendent plutôt à montrer la présence de silice que d'un silicate d'uranyle sur la surface de  $\text{UO}_2$  50 ans altéré en eau synthétique du COx. Néanmoins, la présence d'une très fine couche de phase secondaire d'uranium de quelques nanomètres d'épaisseur ne peut pas être exclue car le volume analysé par les techniques utilisées (EDS, Raman) est de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$  et ne permettrait donc pas de détecter une couche aussi fine. Par exemple, Wilson & Gray [133] ont montré la diminution de la concentration en uranium en solution lors de l'altération dynamique de  $\text{UO}_2$  en milieu  $\text{NaHCO}_3$  après

ajout de  $15 \mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$  de Ca et  $30 \mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$  de Si (Figure IV-19), et ont mis en évidence la présence d'une couche de 5-10 nm d'épaisseur contenant Ca et Si à la surface de  $\text{UO}_2$  par analyses à la sonde Auger. L'utilisation de techniques de caractérisation permettant la détection d'éléments sur des épaisseurs de quelques nanomètres seulement (sonde Auger, Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire) n'a pu être réalisée dans le cadre de cette thèse car ce type de techniques est rare en laboratoire actif, mais reste une perspective intéressante. Cependant, la modélisation géochimique peut apporter une information sur les phases susceptibles de précipiter dans les conditions de l'expérience et est détaillée ci-après.

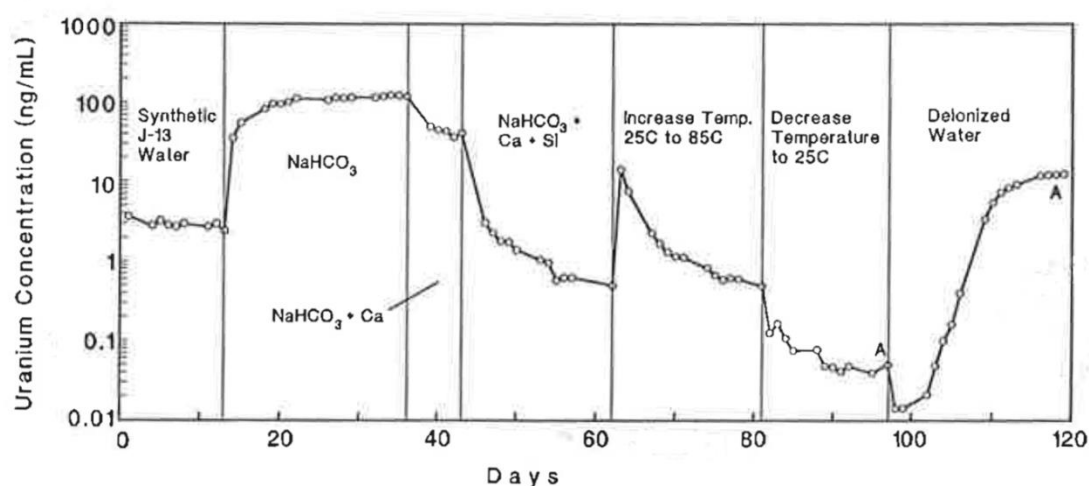


Figure IV-19 : Concentrations en uranium mesurées lors d'une expérience de lixiviation en mode dynamique menée avec des fragments de  $\text{UO}_2$  et avec un changement périodique de la composition de la solution et de la température (étude de Wilson & Gray [133]). Le symbole A indique quand les fragments ont été retirés pour des analyses à la sonde Auger.

### Modélisation de la précipitation d'une phase secondaire d'uranyle

La Figure IV-20 présente les résultats de la modélisation des concentrations aqueuses en uranium et  $\text{H}_2\text{O}_2$  lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau du COx. Dans ces calculs, le phénomène de dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur  $\text{UO}_2$  a été représenté avec la constante de dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur la surface de  $\text{UO}_2$  à  $3.10^{-8} \text{ mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . Les courbes ont été tracées pour différentes constantes de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Les résultats montrent que malgré la prise en compte de la dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur  $\text{UO}_2$ , la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  doit quand même être réduite à au moins  $4.10^{-10} \text{ mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  pour approcher les concentrations en uranium expérimentales (Figure IV-20a). Il faut l'abaisser encore davantage à  $1,5.10^{-10} \text{ mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  pour représenter correctement la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  expérimentale (Figure IV-20b). Ceci suppose qu'un autre phénomène doit intervenir, par exemple une modification des réactions de radiolyse conduisant à moins de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (non démontré par les calculs CHEMSIMUL). Notons qu'augmenter davantage la dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mène à des concentrations en  $\text{O}_2$  trop élevées pour être cohérentes. Il semble donc préférable d'abaisser la production radiolytique de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

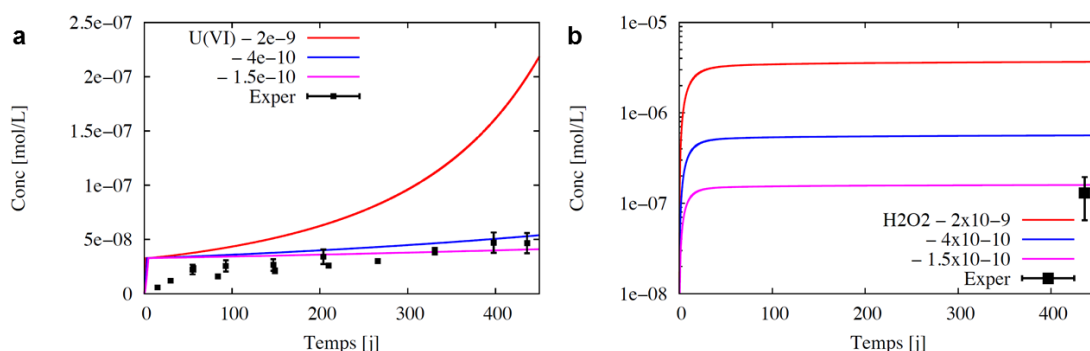


Figure IV-20 : Modélisation de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau synthétique du  $\text{CO}_x$  pour différentes constantes de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par radiolyse : a) concentration en uranium en solution, b) concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  en solution. Calcul réalisé avec le code CHESS, la base de donnée ThermoChimie et le modèle développé au chapitre III. La constante de dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est égale à  $3.10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

Une modélisation complète de la dissolution de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau synthétique du  $\text{CO}_x$  est présentée sur la Figure IV-21 avec une constante de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par radiolyse abaissée à  $4.10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et la constante de dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $2,5.10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  (la constante de dismutation catalysée par le réacteur en titane est en effet la seule caractérisée avec certitude). Le fichier d'entrée CHESS associé est donné dans l'Annexe 3. Les résultats en uranium dissous sont proches du calcul précédent avec les constantes  $3.10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et  $4.10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . Le phénomène d'inhibition de la dissolution oxydante semble donc majoritaire sur celui de la dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur  $\text{UO}_2$  pour simuler la concentration en uranium.

Seule la précipitation de haiweeite, un minéral de formule  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , a permis de trouver des concentrations en uranium en solution compatibles avec celles observées dans l'expérience de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (Figure IV-21a). La forme incurvée de la teneur en uranium augmentant progressivement avec le temps s'explique, dans la modélisation, par le respect du produit de solubilité de la haiweeite et la consommation de la silice en solution par cette précipitation.

La Figure IV-21b présente la quantité de haiweeite précipitant dans la modélisation : cette quantité est d'environ 2 mg au bout de 450 jours. Etant donné la masse volumique de la haiweeite de  $3,1 \text{ g.cm}^{-3}$  et la surface totale des pastilles de  $\text{UO}_2$  de  $3 \text{ cm}^2$ , une telle quantité de haiweeite devrait conduire à une épaisseur de précipité d'environ  $2 \mu\text{m}$  (dans le cas d'une précipitation en couche homogène sur la surface des pastilles de  $\text{UO}_2$ ). Les volumes analysés par EDS et spectroscopie Raman sont de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$  donc si une telle précipitation avait eu lieu, elle aurait dû être détectée par les techniques d'analyses mises en œuvre, ce qui n'est pas le cas.

Néanmoins, cela ne signifie pas que la précipitation de haiweeite ou de minéraux apparentés est exclue car, comme expliqué précédemment, une fine couche de quelques nanomètres d'épaisseur contenant Ca et Si a déjà été détectée à la surface de  $\text{UO}_2$  altéré en présence de ces éléments [133], et une si faible épaisseur de



précipité ne serait pas détectée par les techniques de caractérisation mises en œuvre dans cette thèse dont le volume analysé est de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$  (EDS, spectroscopie Raman). La précipitation d'une fine couche protectrice pourrait d'ailleurs être à l'origine d'une inhibition de la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau du COx. Par exemple, Cerrato et al. [134] ont montré une inhibition de la dissolution de  $\text{UO}_2$  lors de son altération dans une solution contenant  $5 \text{ mmol.L}^{-1}$  de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  de carbone inorganique dissous. Ils l'attribuent à la précipitation d'une phase Ca-U(VI) présentant des similarités avec la becquerelite formant ainsi une couche protectrice à la surface de  $\text{UO}_2$ .

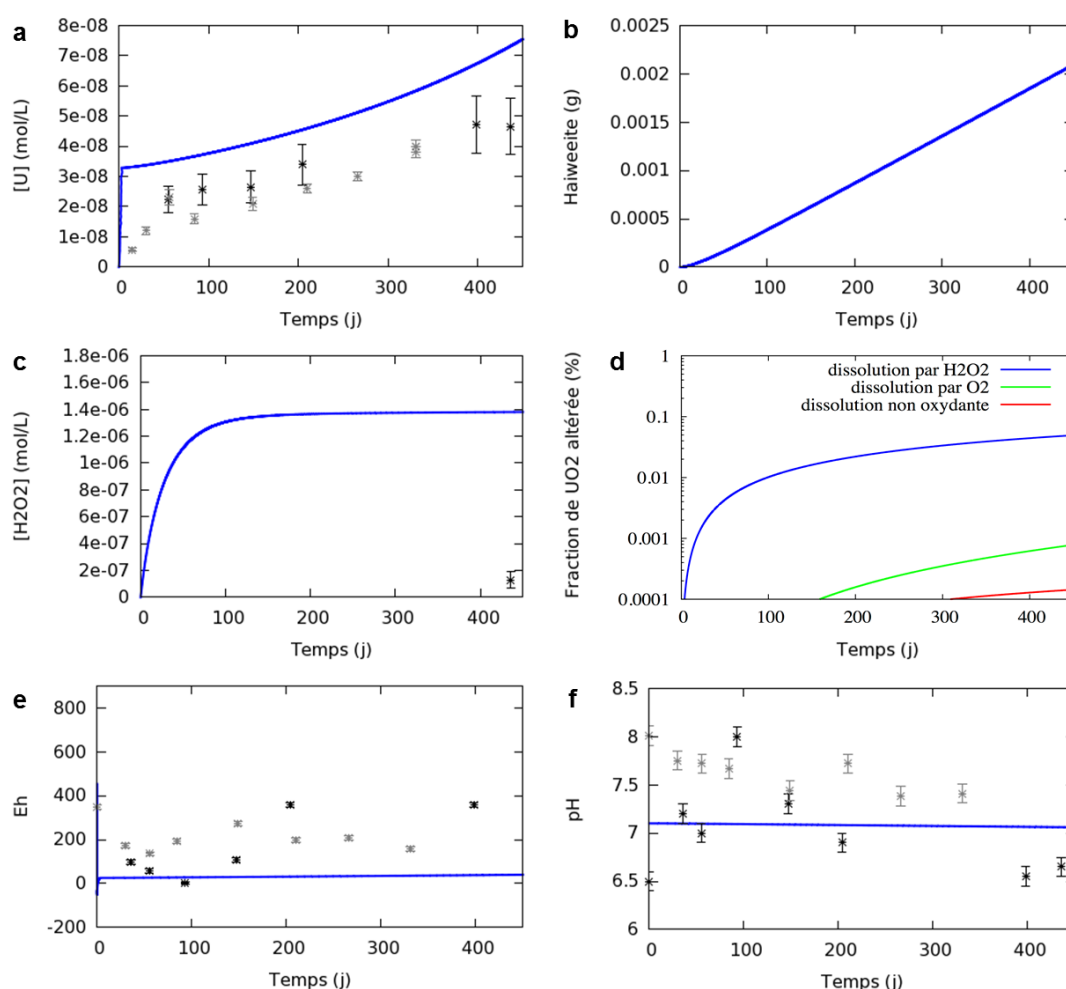


Figure IV-21 : Modélisation de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau synthétique du COx : a) concentration en uranium en solution, b) précipitation de haiweeite, c) concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  en solution, d) fraction de  $\text{UO}_2$  altérée, e) Eh, f) pH. Calcul réalisé avec le code CHESS, la base de donnée ThermoChimie et le modèle développé au chapitre III. La constante de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est de  $4.10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et la constante de dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est de  $2,5.10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . Les points noirs et gris correspondent respectivement aux données des expériences 50-COx-1 et 50-COx-2.

La Figure IV-21 et la Figure IV-22 montrent également que :

- l'altération de  $\text{UO}_2$  est principalement due à l'espèce  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec les constantes utilisées, et non  $\text{O}_2$  (Figure IV-21d) ;
- les valeurs de pH (Figure IV-21f) et potentiel redox (Figure IV-21e) n'évoluent pratiquement pas dans le temps, tant dans l'expérience que les calculs, le potentiel étant plus réducteur dans la modélisation du fait que celui-ci est contrôlé par U(VI) uniquement et pas par un couple faisant intervenir  $\text{H}_2\text{O}_2$  (par ex.  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$ ) qui a été découplé du redox ;
- la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  expérimentale est mieux représentée par la modélisation si la constante de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est davantage abaissée, de l'ordre de  $1.10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , la concentration en uranium associée restant par ailleurs cohérente avec les données expérimentales (Figure IV-22).

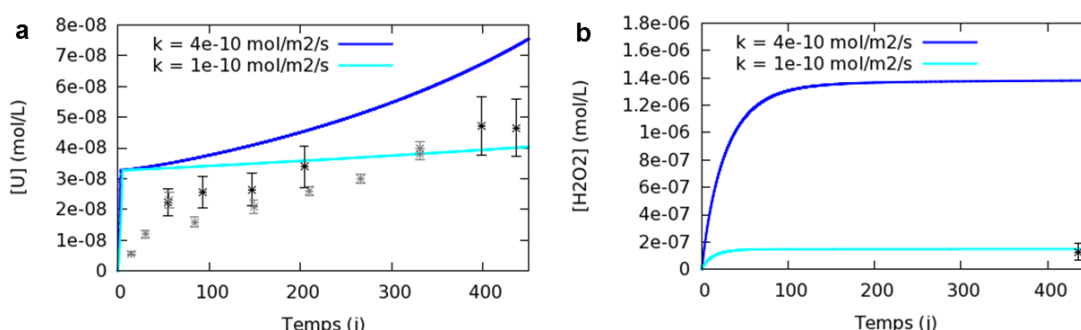


Figure IV-22 : Modélisation de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau synthétique du COx avec deux constantes de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  différentes ( $4.10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  ou  $1.10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) : a) concentration en uranium en solution, b) concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  en solution.

## Conclusion

L'hypothèse d'une précipitation secondaire d'uranyle ne peut donc pas être exclue mais elle ne semble pas satisfaisante pour expliquer la baisse de concentration en uranium en solution dans l'eau du COx par rapport à l'eau carbonatée lors de la lixiviation de  $\text{UO}_2$  50 ans. En effet, si la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  50 ans n'était pas inhibée en eau du COx, elle conduirait à des quantités de précipité qui auraient dû être détectées par les techniques de caractérisation des surfaces utilisées. L'inhibition de la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  peut être due soit à la précipitation d'une fine couche protectrice à la surface de  $\text{UO}_2$ , soit à la présence de certains éléments dans l'eau du COx. Cette dernière hypothèse, c'est-à-dire l'inhibition de la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  par un (des) élément(s) présent(s) dans l'eau synthétique du COx, est discutée dans le paragraphe suivant.

### 3.3.3.3. Hypothèse 3 : Inhibition de la dissolution oxydante de $\text{UO}_2$ par une ou des espèces présentes dans l'eau synthétique du COx

Plusieurs études ont mis en évidence une diminution de la concentration en uranium en solution lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  en présence de calcium [133] [134] [135]. Pour certaines de ces études, les auteurs attribuent ce phénomène à une inhibition de la dissolution oxydante par la précipitation d'une phase secondaire de Ca-U(VI) formant une fine couche protectrice à la surface de  $\text{UO}_2$  [134]. En revanche, d'autres études mettent en avant un mécanisme d'inhibition de la dissolution de  $\text{UO}_2$  par la présence d'un élément adsorbé sur sa surface bloquant ainsi une étape de la dissolution. L'étude de Santos et al. [135] a mis en avant une inhibition de la dissolution de  $\text{UO}_2$  par du calcium adsorbé à sa surface. Selon les auteurs,  $\text{Ca}^{2+}$  n'aurait pas d'effet sur la conversion de  $\text{U}^{\text{IV}}\text{O}_2$  en  $\text{U}^{\text{IV}}_{1-2x}\text{U}^{\text{V}}_{2x}\text{O}_{2+x}$  mais supprimerait ensuite la formation de U(VI). Deux mécanismes de suppression de la formation de  $\text{U}^{\text{VI}}$  par  $\text{Ca}^{2+}$  sont proposés dans l'étude :

- $\text{Ca}^{2+}$  pourrait inhiber la stabilisation du précurseur de la dissolution  $(\text{UO}_2(\text{OH})_2)_{\text{ads}}$  en empêchant l'incorporation de  $\text{OH}^-$  ;
- $\text{Ca}^{2+}$  pourrait prendre la place de  $\text{H}^+$  sur les sites de surface de  $\text{UO}_2$  empêchant ainsi la réaction de surface  $\text{O}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  qui doit accompagner la transformation de  $\text{U}^{\text{V}}$  en  $\text{U}^{\text{VI}}$ .

Dans notre cas, la présence de calcium sur la surface de  $\text{UO}_2$  50 ans altéré en eau du COx n'a pas été détectée lors des caractérisations de surface. Du calcium adsorbé pourrait cependant être présent sans être détecté étant donné le volume analysé par les techniques mises en œuvre (de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ ). Des analyses de type XPS seraient donc intéressantes mais n'ont pas pu être réalisées dans le cadre de cette thèse.

En revanche, du silicium en quantité relativement importante a été retrouvé sur toute la surface de la pastille y compris dans les zones semblant vierges de précipité. Différents auteurs ont rapporté une baisse de la concentration en uranium en solution en présence de silicium [130] [133]. Certains indiquent une précipitation secondaire de silicate d'uranyle [130] [136] mais cela ne semble pas être notre cas, d'une part par rapport à nos résultats EDS et d'autre part car les concentrations en silicates dans ces études étaient bien plus élevées ( $10^{-2}$  M) qu'ici. Par contre, Santos et al. [137] indiquent que du silicium adsorbé sur  $\text{UO}_2$  pourrait inhiber la dissolution oxydante. Ces auteurs expliquent que l'adsorption de silicates sur la surface de  $\text{UO}_2$  pourrait supprimer la réaction  $\text{U}^{\text{IV}}_{1-2x}\text{U}^{\text{V}}_{2x}\text{O}_{2+x} \rightarrow \text{UO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  pour des potentiels  $\leq 250$  mV/ESC soit  $\leq 494$  mV/ESH. Les potentiels mesurés dans la solution de lixiviation au cours de notre expérience étaient inférieurs à cette valeur donc le mécanisme décrit par Santos et al. pourrait s'appliquer.

### 3.4. Altération de $\text{UO}_2$ 50 ans oxydé en eau synthétique du $\text{COx}$

Pour une expérience de lixiviation en eau synthétique du  $\text{COx}$ , les pastilles de  $\text{UO}_2$  50 ans utilisées présentaient à leur surface une couche oxydée initiale révélée par les résultats des pré-lixiviations en eau carbonatée. Cette expérience (notée 50- $\text{COx}$ -3) détaillée ici permet de mettre en évidence l'effet d'une couche oxydée initiale sur les relâchements en uranium et de compléter l'étude de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau synthétique du  $\text{COx}$ . Les résultats des analyses de solution, des caractérisations de surface, et des modélisations géochimiques sont présentés puis discutés.

#### 3.4.1. Concentration en uranium en solution et bilan de l'uranium relâché

La Figure IV-23 présente l'évolution de la concentration en uranium en solution lors de l'altération en eau synthétique du  $\text{COx}$  de  $\text{UO}_2$  50 ans présentant initialement une couche oxydée. La concentration en uranium augmente au cours du temps et atteint la centaine de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  au bout d'un peu plus de 2 ans et demi. Les concentrations en uranium en solution lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans (non oxydé) en eau carbonatée et en eau synthétique du  $\text{COx}$  sont également reportées sur la graphique et ont déjà été détaillées précédemment. Deux phénomènes peuvent être remarqués.

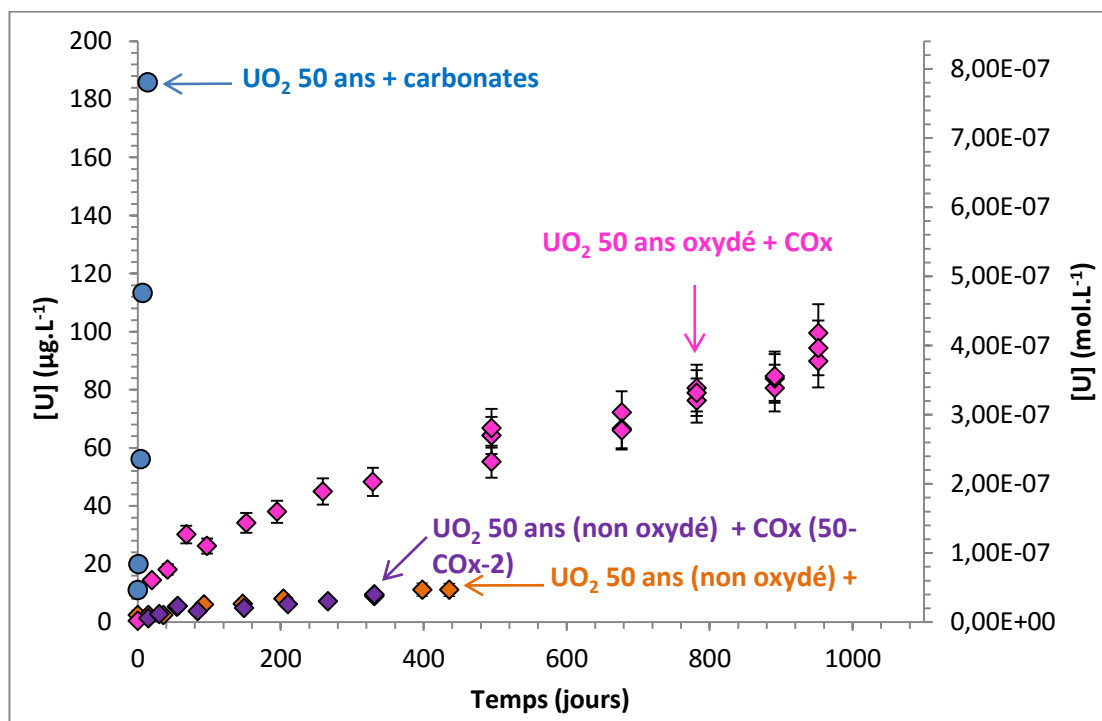


Figure IV-23 : Evolution de la concentration en uranium en solution au cours de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau synthétique du  $\text{COx}$  : effet d'une couche oxydée initiale à la surface de  $\text{UO}_2$ .

D'une part, lors de l'altération en eau synthétique du COx, les concentrations en uranium augmentent plus rapidement dans le cas de  $\text{UO}_2$  50 ans oxydé que dans le cas de  $\text{UO}_2$  50 ans non oxydé. Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature, par exemple lors de la lixiviation (batch) de  $\text{UO}_2$  en milieu  $\text{NaClO}_4$  0,01 mol.L<sup>-1</sup> [120]. Cela s'explique par le fait que la couche oxydée de surface se dissout vite et facilement, tandis que  $\text{UO}_2$  non oxydé doit d'abord être oxydé par les espèces oxydantes radiolytiques produites par irradiation alpha de la solution avant de pouvoir être dissous.

D'autre part, comme dans le cas de  $\text{UO}_2$  50 ans non oxydé altéré en eau du COx, les concentrations en uranium en solution sont très inférieures à celles obtenues lors de la lixiviation de  $\text{UO}_2$  50 ans (non oxydé) en eau carbonatée. Un bilan de l'uranium relâché a également été réalisé en fin d'expérience (Figure IV-24). La partie soluble représente environ 20% de l'uranium relâché, tandis que les colloïdes et la fraction sorbée/précipitée sur  $\text{TiO}_2$  sont très majoritaires. Cependant, même en tenant compte de toutes ces fractions, la quantité d'uranium relâché par  $\text{UO}_2$  50 ans oxydé altéré en eau du COx pendant 2 ans ½ (24,3 µg) est largement inférieure à la quantité d'uranium en solution lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau carbonatée pendant un mois (94,5 µg).

Lors de l'étude de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans non oxydé en eau du COx, trois hypothèses avaient été émises pour expliquer la baisse des relâchements en uranium en solution par rapport à l'eau carbonatée. L'hypothèse d'une inhibition de la production radiolytique de  $\text{H}_2\text{O}_2$  avait été écartée. La précipitation d'une fine couche de phase secondaire de type haiweeite formant une barrière protectrice et l'inhibition de la dissolution oxydante par une ou des espèces présentes dans l'eau du COx (en particulier Ca et Si) restaient les deux hypothèses privilégiées. La surface de  $\text{UO}_2$  50 ans oxydé altéré en eau synthétique du COx a donc été caractérisée afin de rechercher la présence de précipités et/ou d'un élément de l'eau du COx sur la surface de  $\text{UO}_2$ .

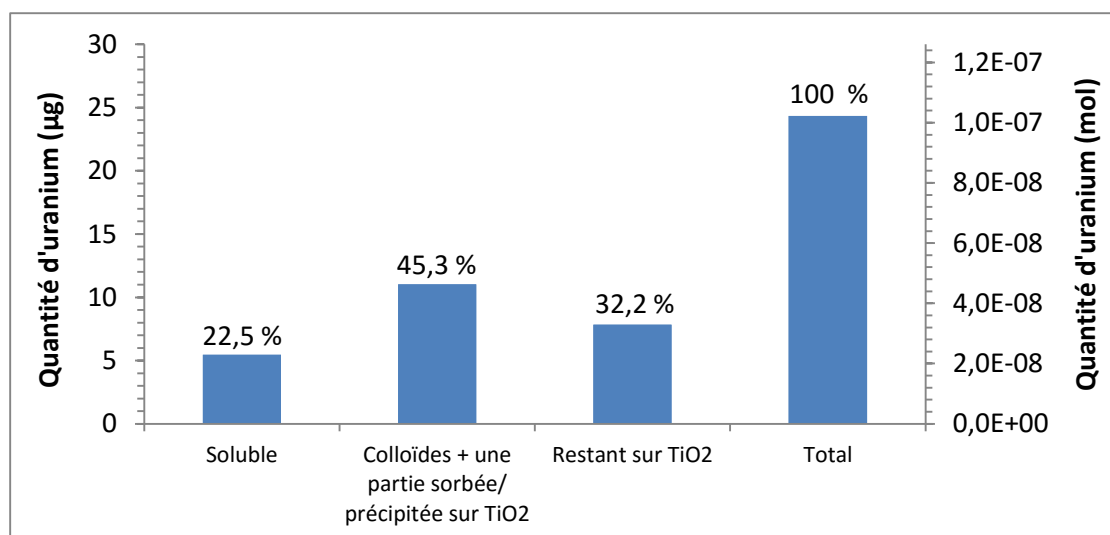


Figure IV-24 : Répartition de l'uranium entre les fractions soluble, colloïdale et sorbée/précipitée sur  $\text{TiO}_2$  à la fin de l'expérience de lixiviation de  $\text{UO}_2$  50 ans oxydé en eau synthétique du COx.

### 3.4.2. Caractérisations de la surface de $\text{UO}_2$ 50 ans oxydé

La surface de  $\text{UO}_2$  50 ans oxydé altéré en eau synthétique du COx a été observée au MEB (Figure IV-25). Une grande partie de la surface présente une morphologie différente de celle observée sur les autres pastilles de  $\text{UO}_2$  réf, 10000 ans et 50 ans altérées en eau synthétique du COx (Figure IV-4, Figure IV-10 et Figure IV-16). Une croute craquelée couvre en effet une large partie de la surface (Figure IV-25b) mais les grains de  $\text{UO}_2$  sont visibles dans certaines zones (Figure IV-25 c et d). Cette structure craquelée pourrait être due à une augmentation de volume causée par l'oxydation de la surface de  $\text{UO}_2$  (révélée par les résultats des pré-lixiviations).

Des analyses élémentaires ont également été réalisées à la microsonde électronique sur la surface de  $\text{UO}_2$  50 ans oxydé altéré en eau synthétique du COx. Les images de la Figure IV-26 présentent les résultats des analyses qualitatives (non quantitatives) pour les éléments U, Pu, C, Si, Mg, Ca et S obtenus pour une zone de  $\text{UO}_2$  visible en mode électrons secondaires sur la 1<sup>ère</sup> image. L'uranium, le plutonium et le carbone sont répartis de façon homogène sur la surface de  $\text{UO}_2$ . En revanche, Si, Mg, Ca et S sont bien présents sur la surface mais sont répartis de façon hétérogène. Des petites zones associant de fortes teneurs de Si et Mg d'une part, et de Ca et S d'autre part, indiquent la présence des particules/précipités probablement de type  $\text{Mg-Si-O-(OH)}$  et  $\text{CaSO}_4$ . En-dehors de ces particules, Si, Ca et Mg sont également présents sur le reste de la surface de  $\text{UO}_2$ , en particulier Si et Ca. Il n'est pas possible de préciser s'il s'agit de précipitation ou d'adsorption de ces éléments sur la surface de  $\text{UO}_2$ . Néanmoins, leur présence conforte les hypothèses d'une inhibition de la dissolution de  $\text{UO}_2$  soit par la présence d'une couche protectrice de précipité, soit par la présence d'un élément adsorbé bloquant une étape de la dissolution de  $\text{UO}_2$ .

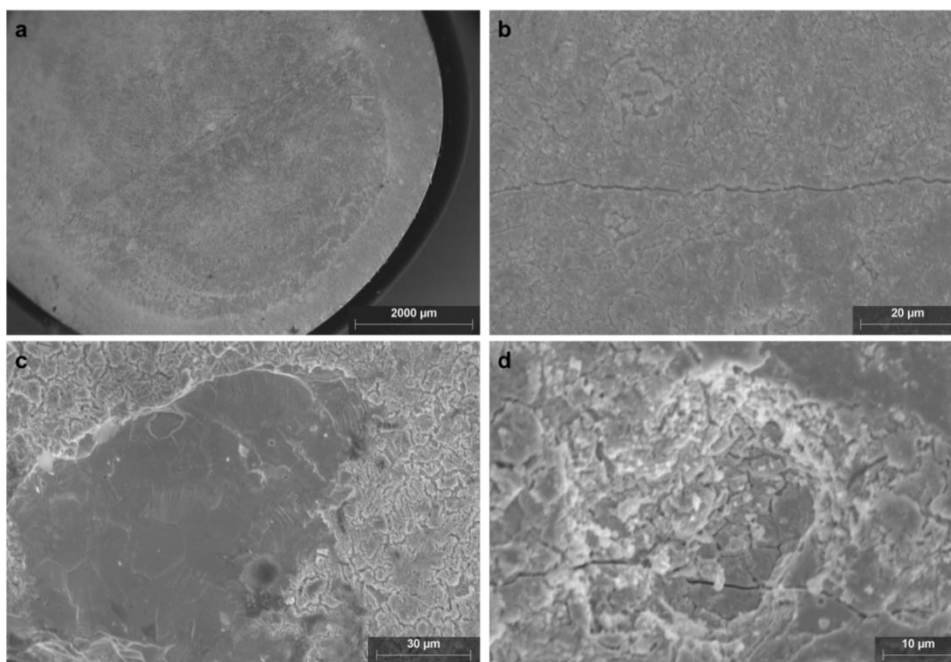


Figure IV-25 : Micrographies MEB de la surface de  $\text{UO}_2$  50 ans oxydé altéré en eau synthétique du COx à un grandissement de plus en plus élevé.



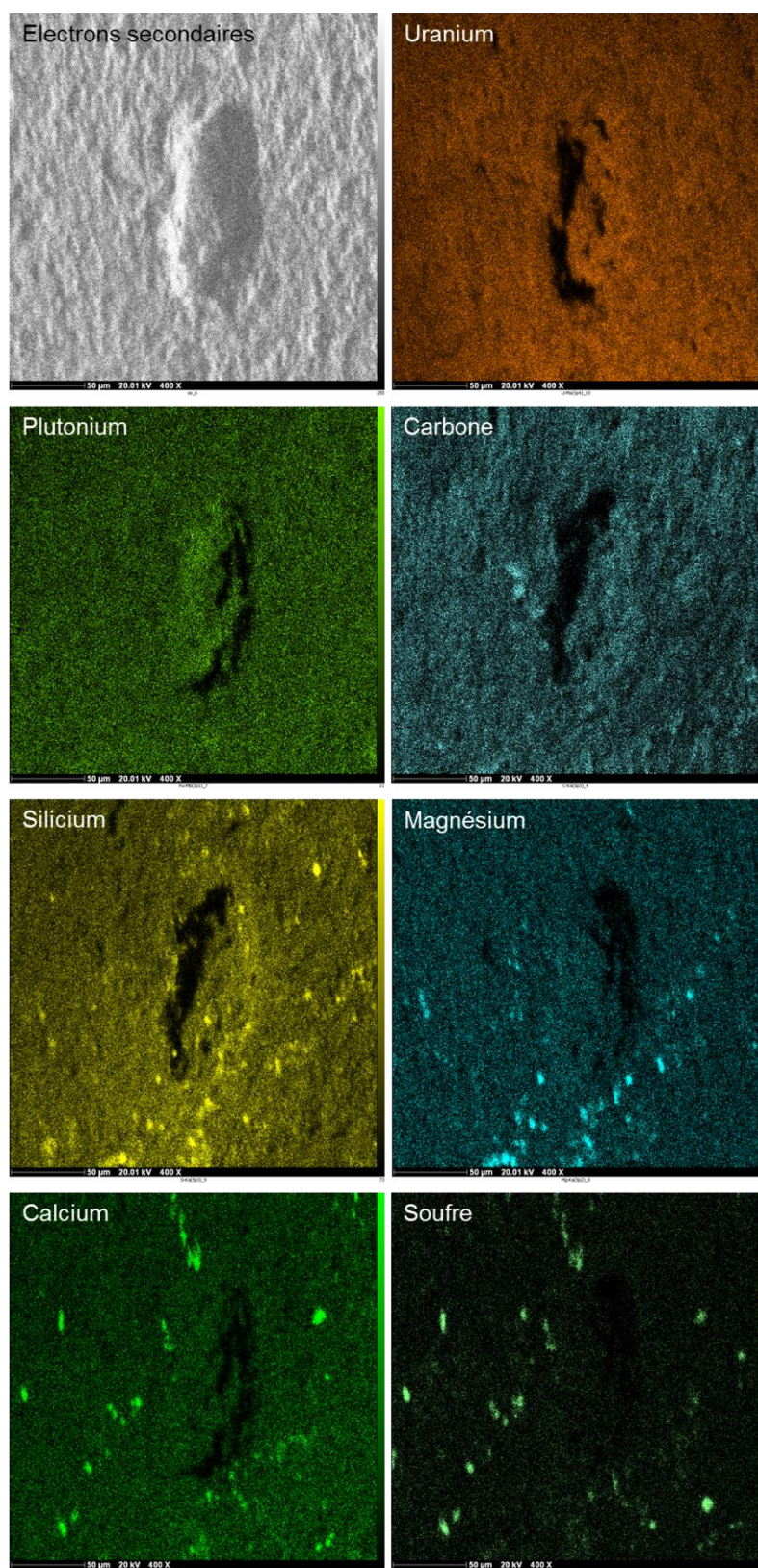


Figure IV-26 : Analyse à la microsonde électronique d'une zone d'une pastille de  $\text{UO}_2$  50 ans oxydé altéré en eau synthétique du COx. Chaque image représente la présence d'un élément de façon qualitative (échelle sur le bord droit de chaque image).

### 3.4.3. Modélisation de la précipitation d'une phase secondaire d'uranyle

La modélisation de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans oxydé en eau synthétique du COx a été réalisée à partir du modèle décrit au chapitre III, mais avec  $\text{UO}_{2,25}$  à la place de  $\text{UO}_2$  dans les réactions de dissolution. En revanche, les cinétiques établies sur  $\text{UO}_2$  sont conservées.

Comme pour le cas de  $\text{UO}_2$  50 ans non oxydé (paragraphe 3.3.3.2), seule la précipitation de haiweeite permet de retrouver des concentrations en uranium en solution proches de celles obtenues expérimentalement (Figure IV-27). La quantité de haiweeite précipitée pour obtenir ces concentrations en uranium en solution est également présentée sur la Figure IV-27. A l'issue des 952 jours qu'a duré l'expérience, la quantité de haiweeite précipitée devrait être d'environ 1,2 à 1,5 mg. Etant donné la masse volumique de la haiweeite de  $3,1 \text{ g.cm}^{-3}$  et la surface totale des pastilles de  $\text{UO}_2$  de  $3 \text{ cm}^2$ , la précipitation de cette quantité de haiweeite devrait mener à une épaisseur de précipité d'environ  $1,5 \text{ }\mu\text{m}$  dans le cas d'une couche uniforme à la surface des pastilles. Si une telle précipitation de haiweeite s'était produite, elle aurait été détectée par les techniques de caractérisation mises en œuvre.

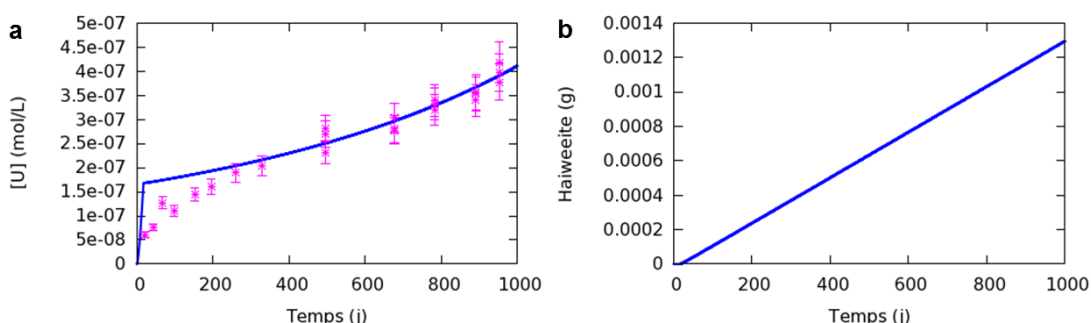


Figure IV-27 : Modélisation de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans oxydé en eau synthétique du COx : a) concentration en uranium en solution, b) précipitation de haiweeite. Les points roses correspondent aux données de l'expérience 50-COx-3.

Ces résultats sont les mêmes que pour  $\text{UO}_2$  50 ans non oxydé altéré en eau du COx (paragraphe 3.3.3.2) et la même conclusion peut donc être tirée :

- d'une part, il est nécessaire que la dissolution oxydante soit inhibée, soit par la formation d'une fine couche protectrice de précipité, soit par certains éléments de l'eau du COx, sinon elle mènerait à une précipitation détectable en spectrométrie Raman ;
- d'autre part, la précipitation d'une phase secondaire d'uranyle sur des épaisseurs de l'ordre de quelques nanomètres n'est pas exclue car elle ne serait pas détectée par les techniques de caractérisation utilisées.



### **3.4.4. Discussion sur l'inhibition de la dissolution oxydante de $\text{UO}_2$ 50 ans en eau synthétique du COx**

Les résultats des analyses et de la modélisation ont montré qu'une inhibition de la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  50 ans est nécessaire pour expliquer les relâchements en uranium en eau synthétique du COx. Deux phénomènes peuvent conduire à cette inhibition de la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau synthétique du COx :

- la précipitation à la surface de  $\text{UO}_2$  50 ans d'une couche protectrice d'une phase secondaire d'uranyle de type haiweeite ;
- la sorption d'un ou plusieurs éléments de l'eau du COx, tels que Si et Ca, bloquant une étape de la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  50 ans.

Les concentrations en uranium modélisées parviennent à être proches des concentrations expérimentales dans le cas d'une précipitation de haiweeite. La présence de silicium en quantité importante sur la surface de  $\text{UO}_2$  (sans Ca) semble plutôt indiquer un contrôle des concentrations en uranium en solution par un phénomène d'inhibition par Si que par la précipitation d'une phase secondaire d'uranyle. Cette dernière n'est cependant pas totalement écartée car une très faible précipitation de quelques nanomètres à la surface des pastilles ne serait pas détectée par les techniques utilisées.

### **3.4.5. Estimation de l'inhibition**

D'après la Figure IV-23, les vitesses apparentes de dissolution de  $\text{UO}_2$  50 ans peuvent être estimées. Elles sont de :

- $0,02 \mu\text{g.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$  soit  $1,2.10^{-7} \text{ mg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  ( $4,9.10^{-13} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) pour  $\text{UO}_2$  50 ans altéré en eau synthétique du COx ;
- $0,08 \mu\text{g.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$  soit  $4,6.10^{-7} \text{ mg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  ( $1,9.10^{-12} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) pour  $\text{UO}_2$  50 ans oxydé altéré en eau synthétique du COx ;
- $19 \mu\text{g.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$  soit  $1,1.10^{-4} \text{ mg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  ( $4,6.10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) pour  $\text{UO}_2$  50 ans altéré en eau carbonatée ;

en considérant le volume de solution de 150 mL et la surface géométrique des pastilles de  $3 \text{ cm}^2$ .

L'oxydation du lot  $\text{UO}_2$  50 ans a donc mené à une dissolution en eau du COx 4 fois plus rapide que pour le lot non oxydé. La différence entre l'eau carbonatée et l'eau du COx est beaucoup plus marquée puisqu'il y a un facteur 1000 entre la vitesse de dissolution de  $\text{UO}_2$  50 ans (non oxydé) en eau synthétique du COx et celle en eau carbonatée.

Des chutes importantes de la vitesse de dissolution de  $\text{UO}_2$  dans des eaux complexes par rapport à de l'eau carbonatée ont été reportées dans la littérature. Par exemple, Wilson & Gray [133] ont observé lors de la dissolution de fragments de  $\text{UO}_2$  non irradié (taille = 1-3 mm) une chute de la vitesse de dissolution d'un facteur 240 lors de l'ajout de Si ( $1,1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et Ca ( $3,7.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) dans un milieu  $\text{NaHCO}_3$  ( $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Leur concentration en  $\text{HCO}_3^-$  est similaire à celle de nos

expériences, celle en Si est 6 fois plus élevée que celle de l'eau du COx et celle en Ca est 23 fois plus faible. La teneur totale en Ca et Si étant un peu plus élevée dans l'eau du COx, cela pourrait expliquer la chute plus importante de la vitesse de dissolution de  $\text{UO}_2$  dans cette thèse par rapport à l'étude de Wilson & Gray.

D'autre part, les vitesses d'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans (oxydé ou non) en eau synthétique du COx (de  $5.10^{-13}$  à  $2.10^{-12} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) sont du même ordre de grandeur que des vitesses de dissolution en milieu réducteur données dans l'étude bibliographique au chapitre III (Tableau III-6) : par exemple  $\sim 2.10^{-12} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  pour  $\text{UO}_2$  [10] [114] ou  $\sim 1.10^{-13} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  pour du combustible irradié [9].

### 3.5. Conclusion sur l'altération de $\text{UO}_2$ en eau synthétique du COx

Ce premier sous-chapitre a traité de la dissolution en eau synthétique du COx de trois types de  $\text{UO}_2$  d'activités différentes:

- $\text{UO}_2$  non dopé d'activité pratiquement nulle ( $0,01 \text{ MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$ ) ;
- $\text{UO}_2$  dopé Pu 10000 ans de faible activité alpha ( $18 \text{ MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$ ) ;
- $\text{UO}_2$  dopé Pu 50 ans de plus forte activité alpha ( $385 \text{ MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$ ).

Les résultats ont montré que le lot  $\text{UO}_2$  réf altéré en eau synthétique du COx n'est pas soumis à la dissolution oxydante du fait de son activité alpha pratiquement nulle. En l'absence d'irradiation alpha, il n'y a pas de production d'espèces oxydantes par radiolyse et l'uranium de la matrice  $\text{UO}_2$  n'est donc pas oxydé. Les concentrations en uranium en solution sont alors dues à la dissolution de  $\text{U(IV)}$  et indiquent un équilibre avec  $\text{UO}_2(\text{am})$ .

Le lot  $\text{UO}_2$  10000 ans altéré en eau synthétique du COx a le même comportement que le lot  $\text{UO}_2$  réf. Les concentrations en uranium en solution sont également très faibles et proches de la solubilité de  $\text{UO}_2(\text{am})$ . Le même phénomène avait été observé par Muzeau lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  10000 ans en eau carbonatée [2] [122]. Du fait de sa très faible activité alpha, le lot  $\text{UO}_2$  10000 ans ne subit pas la dissolution oxydante. Notons néanmoins que de faibles quantités de silicium étaient présentes sur la surface de  $\text{UO}_2$  10000 ans altéré en eau synthétique du COx.

Au contraire, dans le cas de  $\text{UO}_2$  50 ans altéré en eau synthétique du COx, les concentrations en uranium en solution augmentent au cours du temps, ce qui indique que la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  se produit.

La différence entre les lots  $\text{UO}_2$  50 ans et  $\text{UO}_2$  10000 ans altérés en eau synthétique du COx rejoint l'effet de seuil décrit par Muzeau pour les mêmes expériences réalisées en eau carbonatée [2] [122]. Il indique que dans ce milieu, le relâchement d'uranium en solution est contrôlé par la solubilité de  $\text{UO}_2$  dans le cas de  $\text{UO}_2$  10000 ans (activité de  $18 \text{ MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$ ), tandis que pour  $\text{UO}_2$  50 ans (activité de  $385 \text{ MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$ ), la dissolution est contrôlée par la cinétique. Il semble donc exister un seuil en activité spécifique alpha au-dessous duquel les concentrations en uranium sont contrôlées par la solubilité. Au-delà de ce seuil, les relâchements augmentent de manière continue. En milieu anoxique dans une solution carbonatée, ce seuil est compris entre 18 et  $385 \text{ MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$ . Pour des conditions expérimentales très proches ( $\text{Ar/CO}_2$  0,02 % ; eau carbonatée ;  $\text{pH}=7,5$ ), des expériences menées sur des pastilles d' $\text{UO}_2$  dopé au  $^{233}\text{U}$  ont montré que ce seuil était compris entre 3,5 et  $33 \text{ MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$  [8]. Le rapprochement de ces deux séries d'expériences a permis d'affiner la valeur du seuil en activité spécifique alpha de transition entre un contrôle par la solubilité et un contrôle cinétique : en milieu anoxique ( $\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$ ) carbonaté ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) ce seuil est compris entre 18 et  $33 \text{ MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$ .

La lixiviation de  $\text{UO}_2$  de différentes activités alpha en eau synthétique du COx conduit donc au même seuil en activité que celui observé par Muzeau en eau carbonatée

(entre 18 et 385  $\text{MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$ ) [2] [122] au-dessous duquel les relâchements en uranium sont contrôlés par la solubilité de  $\text{UO}_2$ .

D'autre part, dans le cas de  $\text{UO}_2$  50 ans altéré en eau synthétique du COx, l'augmentation des concentrations en uranium en solution est beaucoup plus lente qu'en eau carbonatée (d'un facteur 1000 environ) alors que la teneur en carbonates est similaire dans ces deux milieux. La principale hypothèse retenue est une inhibition de la dissolution de  $\text{UO}_2$  par l'adsorption/précipitation d'éléments tels que Si et Ca sur la surface qui bloquerait une étape de la dissolution. La précipitation d'une phase secondaire d'uranyle de type haiweeite dans une proportion non détectable par les techniques de caractérisations mises en œuvre (par exemple sur quelques nanomètres d'épaisseur) n'est pas complètement exclue. L'utilisation d'un lot de  $\text{UO}_2$  50 ans présentant une couche oxydée initiale mène à la même conclusion même si ce lot engendre des concentrations en uranium en solution un peu plus élevées du fait de son oxydation initiale.

L'eau synthétique du COx inhibe donc la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$ . La démarche expérimentale adoptée étant de complexifier au fur et à mesure le milieu de lixiviation, l'effet supplémentaire de la présence de fer métal dans l'eau du COx est étudié dans la partie suivante de ce chapitre.

## 4. COUPLAGE DE L'INFLUENCE DU FER ET DE L'EAU SYNTHETIQUE DU COX SUR L'ALTERATION DE $\text{UO}_2$

Suite à l'étude de l'influence de l'eau synthétique du COx sur la dissolution de  $\text{UO}_2$ , l'effet d'un ajout de fer dans ce système a été examiné. Pour rappel, dans le stockage géologique le fer peut provenir de la corrosion du conteneur en acier ou des minéraux naturellement présents dans la roche (pyrite par exemple).

Les mêmes expériences de lixiviation que celles menées en eau synthétique du COx (présentées précédemment) ont été réalisées avec comme unique différence l'ajout dans le système d'une lame de fer métal pur pré-corrodée en eau synthétique du COx. Ceci permet de mettre en évidence l'effet du fer en comparant ces deux types d'expériences.

Deux lixiviations en eau synthétique du COx et en présence d'une lame de fer ont ainsi été menées :

- une avec des pastilles de  $\text{UO}_2$  50 ans (notée 50-COx-fer) ;
- une avec des pastilles de  $\text{UO}_2$  10000 ans (notée 10000-COx-fer).

L'utilisation de ces deux lots de pastilles permet également d'étudier l'effet de l'activité alpha de l'échantillon.

Les résultats sont présentés d'abord pour  $\text{UO}_2$  50 ans, puis pour  $\text{UO}_2$  10000 ans.

## 4.1. Altération de UO<sub>2</sub> 50 ans en eau synthétique du COx en présence de fer

Dans le sous-chapitre précédent, il a été mis en évidence que la dissolution oxydante de UO<sub>2</sub> 50 ans se poursuit en eau du COx même si elle est moins importante qu'en eau carbonatée, mais se poursuit-elle également en présence de fer ?

Une expérience de lixiviation de UO<sub>2</sub> 50 ans en eau synthétique du COx et en présence d'une lame de fer pré-corrodée dans cette eau du COx a été réalisée (expérience notée 50-COx-fer). Les résultats des pré-lixiviations des pastilles de UO<sub>2</sub> 50 ans utilisées pour cette expérience indiquent qu'elles possédaient une légère couche oxydée initiale (voir paragraphe 2).

Cette partie sera structurée en traitant les résultats très riches dans un premier temps. Il s'agit des analyses des solutions, du bilan en uranium en fin d'expérience, et des caractérisations de surface des pastilles de UO<sub>2</sub> 50 ans et de la lame de fer. Les mécanismes seront ensuite discutés à partir de ces résultats et à l'aide des modélisations géochimiques afin d'aboutir à un modèle de dissolution de UO<sub>2</sub> en eau du COx en présence de fer.

### 4.1.1. Analyses des solutions

#### 4.1.1.1. L'eau synthétique du COx

Aucun des éléments composant l'eau synthétique du COx (K, Na, Ca, Mg, Sr, Si, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) n'a montré de variation significative de concentration par rapport à la composition initiale de l'eau à l'incertitude des techniques d'analyses près (entre 1 et 10 %).

Le pH est compris entre 6,5(±0,1) et 7,0(±0,1) et ne présente pas d'évolution particulière tout au long de l'expérience. De plus, les mesures réalisées in-situ ou ex-situ ne montrent pas de différence notable. Au contraire, pour le potentiel redox, les mesures réalisées in-situ et ex-situ sont significativement différentes. Les valeurs de Eh mesurées ex-situ sont comprises entre -114(±10) et 4(±10) mV/ESH. En revanche, Eh s'abaissait à des valeurs plus réductrices quand il était mesuré in-situ (jusqu'à -300(±10) mV/ESH). Cette différence peut être causée par les traces de O<sub>2</sub> (≤ 1 ppm) présentes dans la boîte à gants sous argon lors de la mesure ex-situ sur un prélèvement de 1 mL, tandis qu'in-situ le volume de lixiviat (> 100 mL) permet de limiter cet effet. La valeur mesurée in-situ semble donc plus représentative de la réalité. De plus, de telles valeurs réductrices de Eh n'ont pas été observées dans les expériences en eau synthétique du COx et sont dues ici à la présence de la lame de fer dans le système.

4.1.1.2. L'uranium

La Figure IV-28 présente l'évolution de la concentration en uranium en solution lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau du  $\text{COx}$  en présence d'une lame de fer. Les concentrations en uranium issues des expériences de lixiviation de  $\text{UO}_2$  réf et  $\text{UO}_2$  50 ans en eau synthétique du  $\text{COx}$  présentées dans la première partie de ce chapitre sont également reportées sur la figure.

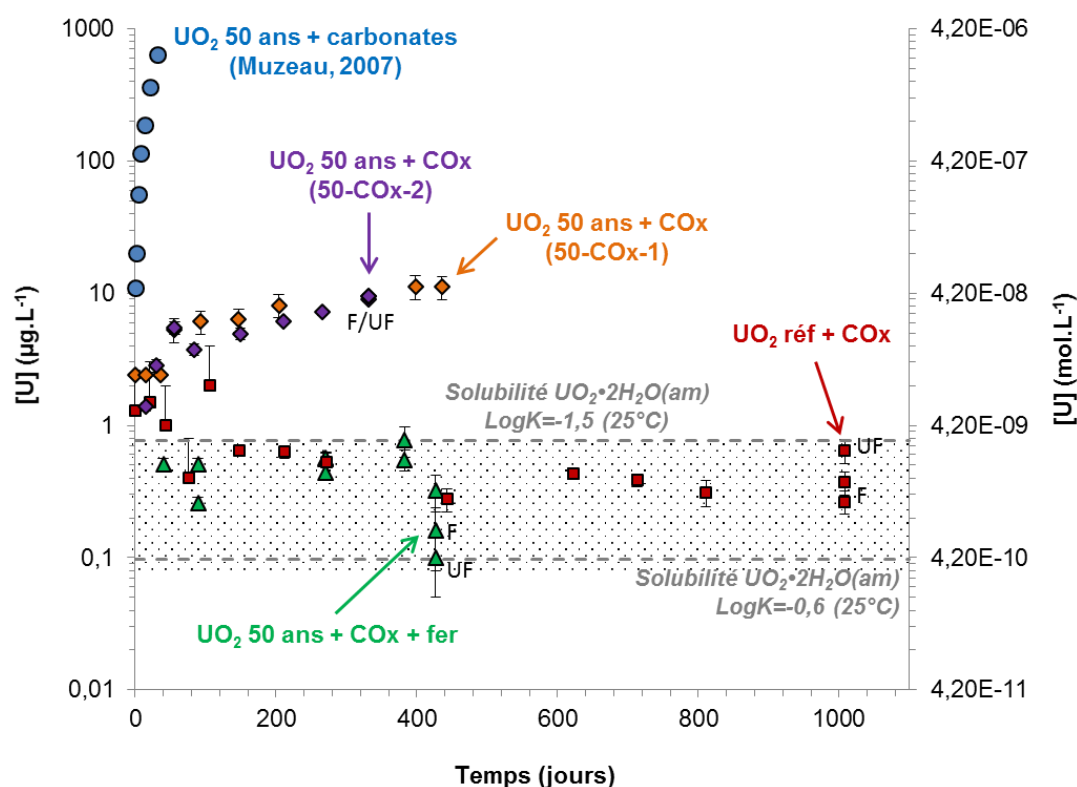


Figure IV-28 : Evolution des concentrations en uranium en solution au cours de la lixiviation de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau synthétique du  $\text{COx}$  en présence d'une lame de fer. Les données des expériences de lixiviation de  $\text{UO}_2$  réf et  $\text{UO}_2$  50 ans en synthétique du  $\text{COx}$  sont également reportées. Les solubilités de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  calculées pour deux  $\text{LogK}$  différents avec le logiciel CHESS et la base de données ThermoChimie sont reportées sur le graphique. La zone grisée correspond à la gamme d'incertitudes basse des valeurs de solubilité donnée par Neck & Kim [8]. F : filtré, UF : ultra-filtré.

Pour rappel, l'altération de  $\text{UO}_2$  réf en eau du  $\text{COx}$  entraîne des concentrations en uranium en solution très faibles ( $< 1 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) et en équilibre avec  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ . Ceci s'explique par l'absence de dissolution oxydante due à l'activité pratiquement nulle de ce lot. Au contraire, pour le lot  $\text{UO}_2$  50 ans altéré en eau synthétique du  $\text{COx}$ , la dissolution oxydante se produit et entraîne des concentrations en uranium en solution de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  au bout d'un an.

Lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau synthétique du  $\text{COx}$  en présence de fer, la concentration en uranium reste faible tout au long de l'expérience. Elle est toujours

$< 1 \mu\text{g.L}^{-1}$  et atteint même  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  après filtration et ultrafiltration (voir dernier prélèvement) révélant la présence de quelques colloïdes. La concentration en uranium est également très proche de la limite de solubilité de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  indiquant un équilibre avec une phase à base de  $\text{U}(\text{IV})$ . Dans le cas de  $\text{UO}_2$  50 ans altéré en eau du COx, la présence de fer a donc un effet notable puisqu'elle abaisse les concentrations en uranium en solution au niveau de celles induites par le lot  $\text{UO}_2$  réf (sans activité) c'est-à-dire en absence de dissolution oxydante.

Un bilan des relâchements en uranium en fin d'expérience a été réalisé à partir des résultats des rinçes acides (Figure IV-29). Il montre la répartition de l'uranium entre les fractions soluble, colloïdale, sorbée/précipitée sur  $\text{TiO}_2$ , et sur la lame de fer. L'uranium soluble ne représente qu'une très faible quantité ( $0,01 \mu\text{g}$ ) et une infime part de l'uranium total ( $0,1 \%$ ). Une fraction intermédiaire d'environ  $23,8 \%$  de l'uranium total (soit  $2,4 \mu\text{g}$ ) provient de la surface de la lame de fer. Enfin, la majorité de l'uranium est sorbée/précipitée sur  $\text{TiO}_2$  ou colloïdal ( $76,1 \%$  soit  $7,6 \mu\text{g}$ ). Après filtration et ultrafiltration, la concentration en uranium dans le dernier prélèvement chute de  $0,3 \mu\text{g.L}^{-1}$  à  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Si les colloïdes sont répartis de façon homogène dans la solution, cela signifie qu'il y a environ  $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$  d'uranium colloïdal, soit deux fois plus que d'uranium soluble dont la quantité est de  $0,01 \mu\text{g}$ . Dans ce cas, la quantité d'uranium colloïdal est de  $0,02 \mu\text{g}$  et l'uranium sorbée/précipitée sur  $\text{TiO}_2$  constitue pratiquement la totalité des  $7,6 \mu\text{g}$  de la fraction colloïdes + sorbée/précipitée sur  $\text{TiO}_2$ . Au total, seulement  $10 \mu\text{g}$  d'uranium ont été relâchés lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau du COx en présence de fer après plus de 400 jours.

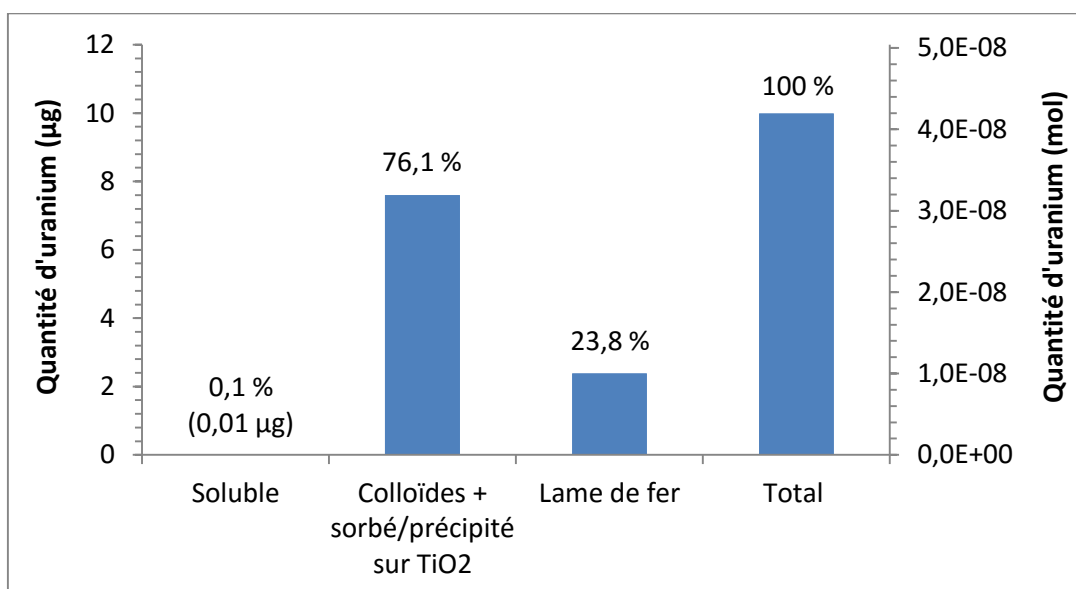


Figure IV-29 : Répartition de l'uranium entre les fractions soluble, colloïdale et sorbée/précipitée sur  $\text{TiO}_2$  et sur la lame de fer en fin d'expérience : cas de  $\text{UO}_2$  50 ans altéré en eau synthétique du COx en présence de fer.



4.1.1.3. Le fer

La Figure IV-30 montre l'évolution de la concentration en fer en solution au cours de la corrosion de la lame de fer dans l'eau synthétique du COx avant et après l'introduction des pastilles de  $\text{UO}_2$  50 ans. La concentration en fer augmente assez rapidement initialement pour atteindre  $15 \text{ mg.L}^{-1}$  à 12 jours, puis plus lentement et de façon linéaire jusqu'au-delà de 300-350 jours où elle atteint finalement un plateau autour de  $60 \text{ mg.L}^{-1}$ . Le plateau peut indiquer la précipitation d'une phase secondaire à base de fer. Cette dernière sera donc recherchée lors des caractérisations des surfaces réalisées à la fin de l'expérience.

Par ailleurs, la concentration en fer change très peu après filtration et ultra-filtration du prélèvement ce qui indique la présence de très peu de colloïdes de fer et que l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est majoritaire. L'augmentation de la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  est tout simplement due à la corrosion anoxique de la lame de fer dans l'eau du COx qui est également révélée par la présence de  $\text{H}_2(\text{g})$  détecté par CPG à la fin de la pré-corrosion du fer ( $\sim 1475 \text{ ppm}$ ) et à la fin de l'expérience ( $\sim 4250 \text{ ppm}$ ).

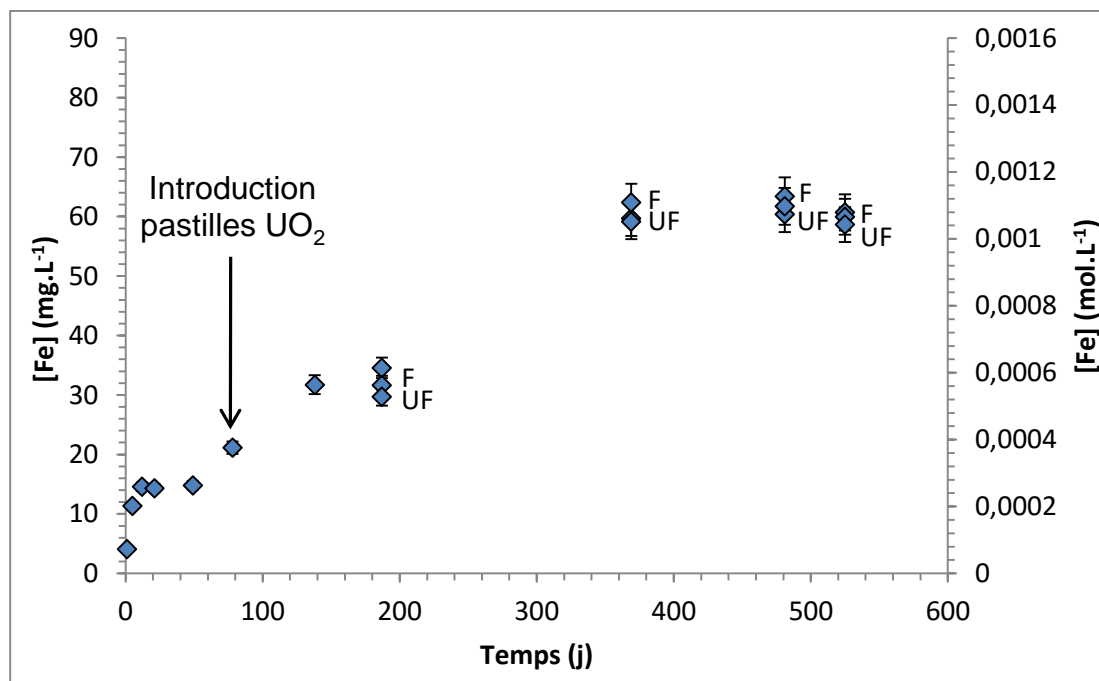


Figure IV-30 : Evolution de la concentration en fer en solution lors de la corrosion de la lame de fer en eau synthétique du COx avant et après introduction des pastilles de  $\text{UO}_2$  50 ans. F : filtré, UF : ultra-filtré.

### 4.1.2. Caractérisations des surfaces

#### 4.1.2.1. Pastilles de $\text{UO}_2$ 50 ans

Une des pastilles de  $\text{UO}_2$  50 ans altérées en eau synthétique en présence d'une lame de fer a été observée au MEB (Figure IV-31). La surface de la pastille est complètement recouverte par une phase secondaire (Figure IV-31a) qui est légèrement abimée sur les bords de la pastille du fait de sa manipulation. Ceci a permis de mesurer l'épaisseur du précipité qui est d'environ 20  $\mu\text{m}$  (Figure IV-31b) mais qui se décompose en fait en deux sous-couches :

- La première couche, directement au contact de  $\text{UO}_2$ , mesure environ 8  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et semble plutôt amorphe de par sa structure noduleuse. Elle est composée de 20 %at. de Si et 80 %at. de Fe (moyenne d'analyses EDS sur 5 zones) (Figure IV-32a).
- Au-dessus de cette couche, une seconde de 12  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est composée de bâtonnets de forme triangulaire. Ils contiennent seulement 5 %at. de Si et 95 %at. de Fe (moyenne d'analyses EDS sur 7 zones) (Figure IV-32b).

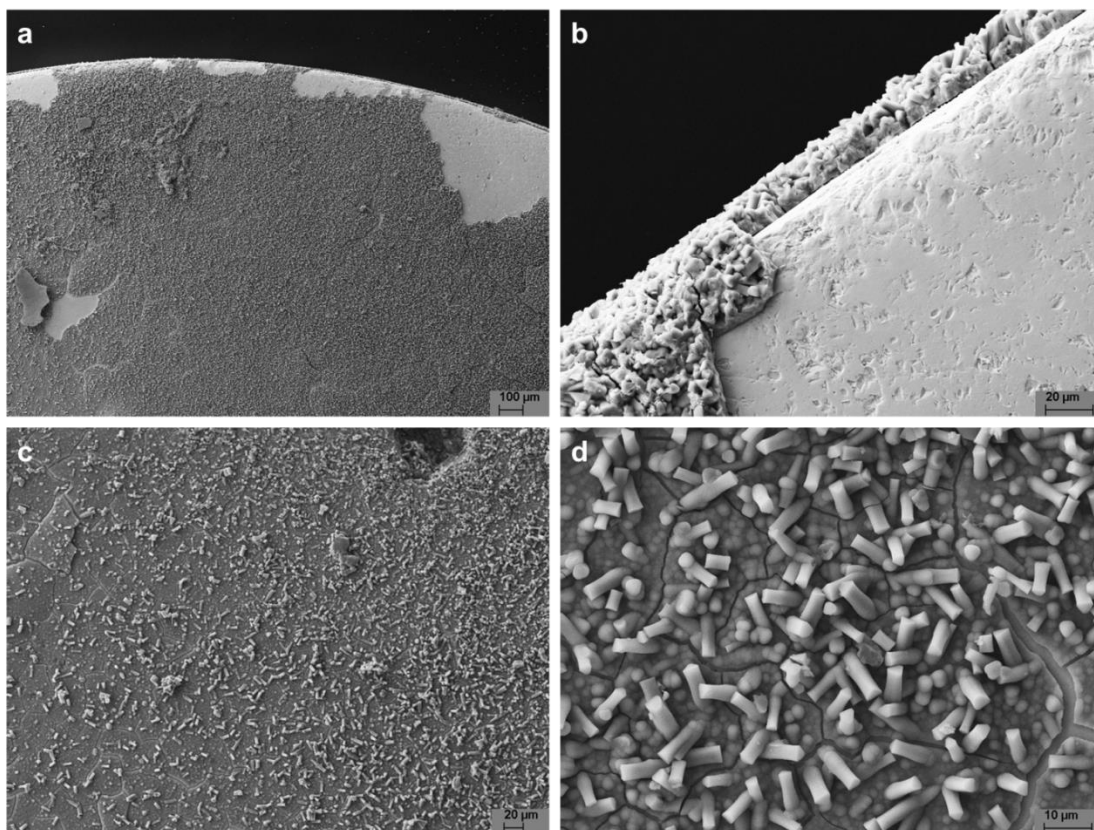


Figure IV-31 : Micrographies MEB de la surface d'une pastille de  $\text{UO}_2$  50 ans altérée en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer à un grossissement de plus en plus élevé.

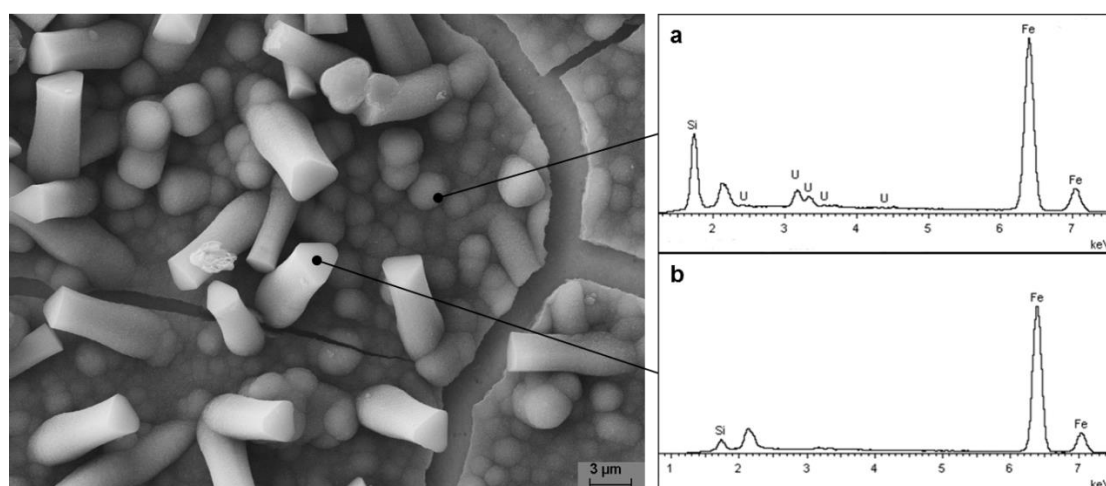


Figure IV-32 : Analyses EDS réalisées sur les deux sous-couches de la phase secondaire précipitée à la surface de la pastille de  $\text{UO}_2$  50 ans altérée en eau synthétique du COx en présence de fer (tension d'accélération = 20 kV).

La nature de ces phases a été déterminée par spectroscopie Raman. Les spectres Raman de la sous-couche amorphe et des bâtonnets sont pratiquement identiques (Figure IV-33a). Le spectre de la sous-couche est un peu moins bien défini probablement du fait de sa nature plus amorphe. Ces deux spectres correspondent bien au spectre Raman de l'akaganéite ( $\beta\text{-FeOOH}$ ) proposé par Neff [138] : les allures générales des spectres sont très similaires et les pics à  $312$  et  $722\text{ cm}^{-1}$  en particulier sont toujours présents (Figure IV-33a).

Par ailleurs, les conditions d'acquisition des spectres ont été optimisées afin de s'assurer que le spectre obtenu n'était pas dû à une oxydation sous faisceau. Les spectres Raman acquis à plus forte puissance donnent ainsi d'autres informations sur la phase étudiée. A une puissance de  $1,1\text{ mW}$ , le spectre Raman acquis sur les bâtonnets se transforme et est semblable à celui de la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) issu de l'étude de Sousa [139] (Figure IV-33b). Après avoir reçu une puissance de  $5,9\text{ mW}$ , le spectre Raman des bâtonnets devient identique à celui de l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [138] (Figure IV-33b). L'oxydation de  $\text{FeOOH}$  en  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a déjà été observée dans la littérature [140], ce qui supporte l'idée que le précipité observé est un hydroxyde de  $\text{Fe(III)}$ . De plus, il a été signalé que l'akaganéite  $\beta\text{-FeOOH}$  se forme préférentiellement à son polymorphe goéthite  $\alpha\text{-FeOOH}$  dans des environnements riches en chlorures [141], ce qui est le cas de l'eau synthétique du COx.

Cependant, les analyses EDS ont révélé une composition à base de silicium qui n'est pas détecté par la spectroscopie Raman. La précipitation d'une phase de type cronstedtite  $\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}(\text{Si},\text{Fe}^{3+}\text{O}_5)(\text{OH})_4$ , dont le rapport  $\text{Fe}/\text{Si}$  serait en accord avec la composition  $20\% \text{ Si}-80\% \text{ Fe}$  obtenue sur la sous-couche amorphe, n'est donc pas exclue.

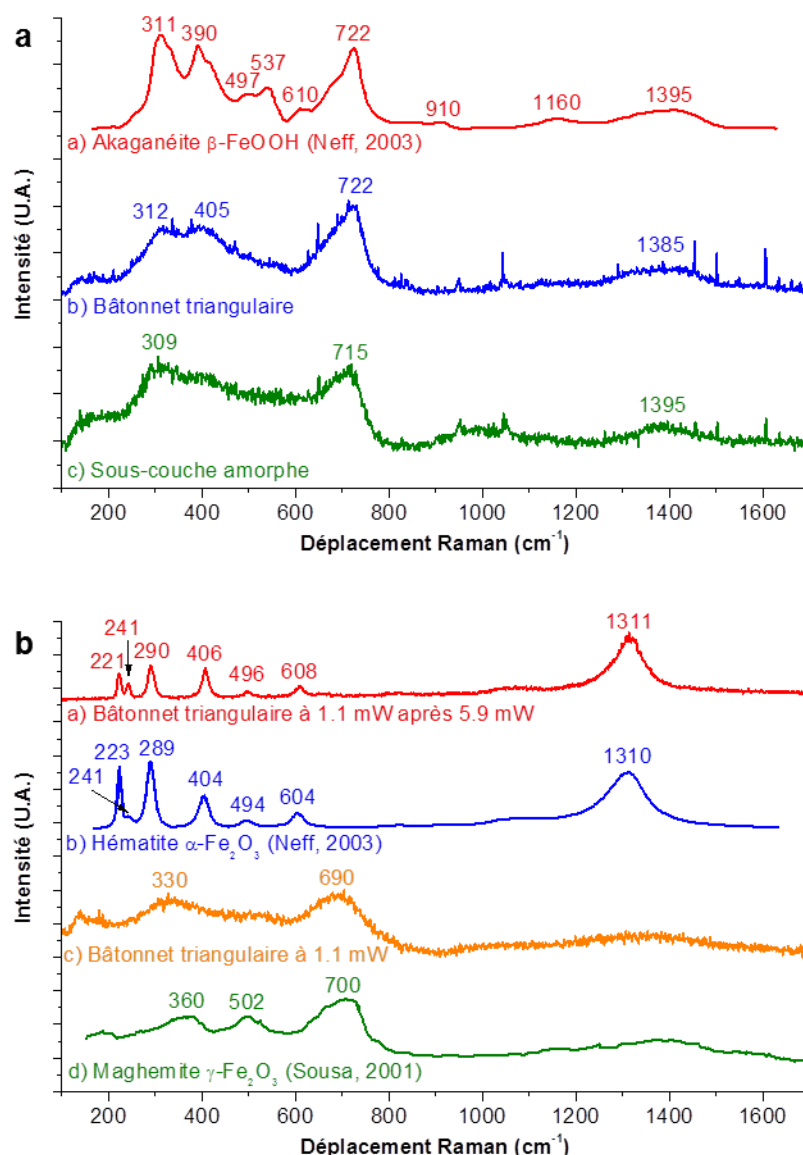


Figure IV-33 : Spectres Raman acquis sur la pastille de  $\text{UO}_2$  50 ans altérée en eau synthétique du COx en présence de fer (objectif  $\times 100$ ) : a) étude à faible puissance (0,6 mW), b) étude à forte puissance (de 1,1 à 5,9 mW).

#### 4.1.2.2. Lame de fer

La surface de la lame de fer a été caractérisée après altération dans le but de rechercher les phases secondaires et en particulier celles de l'uranium. En effet, il a été montré dans la littérature que  $\text{U(VI)}$  peut être réduit en  $\text{U(IV)}$  puis précipité/adsorbé à la surface du fer [46] [47]. Dans notre expérience, la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  50 ans pourrait donc avoir lieu tout en étant masquée par ce phénomène, et des phases secondaires à base de  $\text{U(IV)}$  pourraient alors être présentes à la surface de la lame de fer (pour rappel, la rince acide de la lame a révélé la présence de 2,4  $\mu\text{g}$  d'uranium à sa surface).

Le positionnement de la lame de fer dans le réacteur de lixiviation (Figure IV-34a) implique qu'une face de la lame était dirigée vers les pastilles de  $\text{UO}_2$  50 ans, tandis que l'autre était dirigée vers le support en  $\text{TiO}_2$ . A l'œil nu, une précipitation secondaire massive était visible sur certaines zones de la face dirigée vers le support en titane (Figure IV-34a-b). Cependant, vis-à-vis de la recherche d'uranium, il est plus judicieux d'observer la surface de la lame de fer dirigée vers les pastilles et au plus près de celles-ci (Figure IV-34a-c). Les deux faces de la lame de fer ont donc été observées au MEB (zones encadrées de rouge, Figure IV-34b-c).

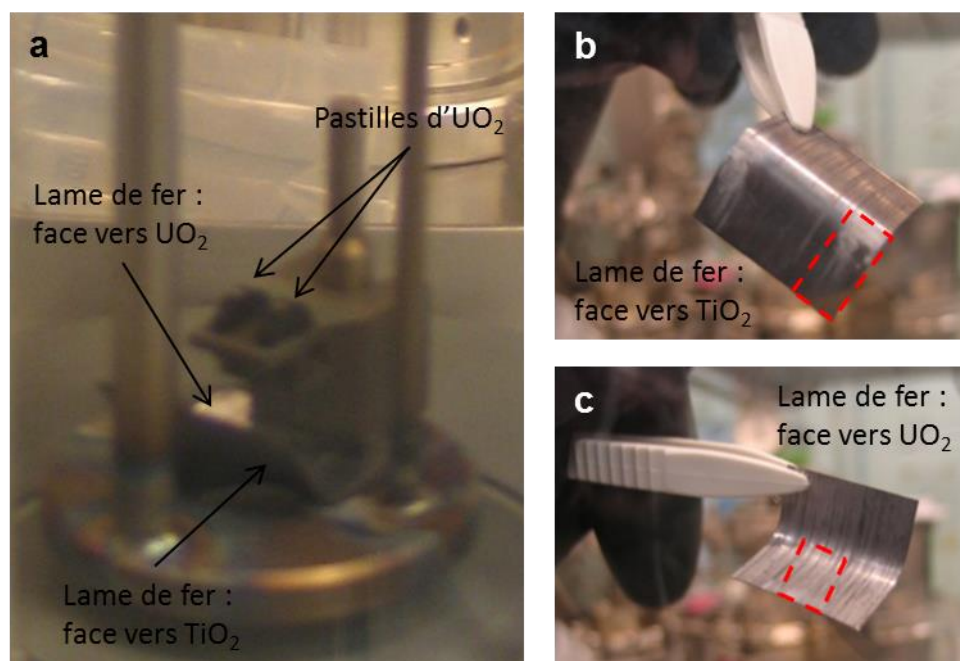


Figure IV-34 : Positionnement de la lame de fer dans le réacteur et état après corrosion en eau synthétique du COx en présence de  $\text{UO}_2$  50 ans. Les parties encadrées de rouge sur les images b et c correspondent aux zones sélectionnées pour les caractérisations de surface.

### Face vers le support en $\text{TiO}_2$

Sur la face de la lame de fer dirigée vers  $\text{TiO}_2$ , de larges zones sont couvertes de précipités (Figure IV-35a). Trois phases différentes ont été identifiées : des précipités en forme d'aiguilles (Figure IV-35b), des précipités en feuillets (Figure IV-35c), et des nano-billes (Figure IV-35d).

Les précipités en forme d'aiguilles (Figure IV-35b) sont ceux présents en plus grande quantité. Ils sont composés de 98 %at. Ca et 2 %at. Sr (moyenne des analyses EDS sur 12 zones différentes, Annexe 4). Une fraction de fer dans les mêmes proportions que Sr a aussi été détectée mais son signal pourrait provenir de la lame de fer au-dessous. Le spectre Raman typiquement obtenu sur ces précipités présente un pic à  $1084\text{ cm}^{-1}$  et trois pics plus petits à  $150$ ,  $204$  et  $703\text{ cm}^{-1}$  (Figure IV-36). Ce spectre est identique à celui de l'aragonite ( $\text{CaCO}_3$ ) dont les pics se situent à  $151$ ,  $205$ ,  $702$  et  $1085\text{ cm}^{-1}$  (base de données en ligne RRUFF, numéro R080142). Le



spectre de la strontianite ( $\text{SrCO}_3$ , base de données en ligne RRUFF, numéro R050476) est tellement similaire à celui de l'aragonite qu'il est difficile de distinguer la contribution de la faible quantité de Sr dans le spectre des « aiguilles ». De plus, cette forme en aiguilles a déjà été observée dans la littérature pour l'aragonite [142] [143], ce qui tend à identifier ces précipités comme une solution solide de Sr-aragonite ( $(\text{Ca}_{0.98}, \text{Sr}_{0.02})\text{CO}_3$ ).

Les précipités en feuillets (Figure IV-35c) sont composés de  $\sim 80$  %at. Fe et  $\sim 20$  %at. Ca (moyenne des analyses EDS sur 7 zones différentes, Annexe 4). Une partie du signal du fer pourrait provenir de la lame de fer, mais le minéral semble assez épais pour limiter en partie ce phénomène. Le spectre Raman de cette phase (Figure IV-36) possède un pic à  $1084\text{ cm}^{-1}$  et un plus petit à  $277\text{ cm}^{-1}$ . Deux autres petites bosses pourraient être présentes à  $175$  et  $727\text{ cm}^{-1}$ . Ce spectre correspond bien à celui de l'ankérite  $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$  proposé par Schlegel et al. [144] qui présente deux pics à  $281$  et  $1084\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre Raman de la calcite  $\text{CaCO}_3$  (base de données en ligne RRUFF, numéro R050128) a également les pics à  $280$  et  $1086\text{ cm}^{-1}$ , cependant les petits pics à  $206$  et  $703\text{ cm}^{-1}$  ne correspondent pas bien à ceux du spectre du précipité en feuillets. En tenant compte de ceci et des analyses EDS, la phase secondaire de Ca-Fe (l'ankérite) semble plus pertinente.

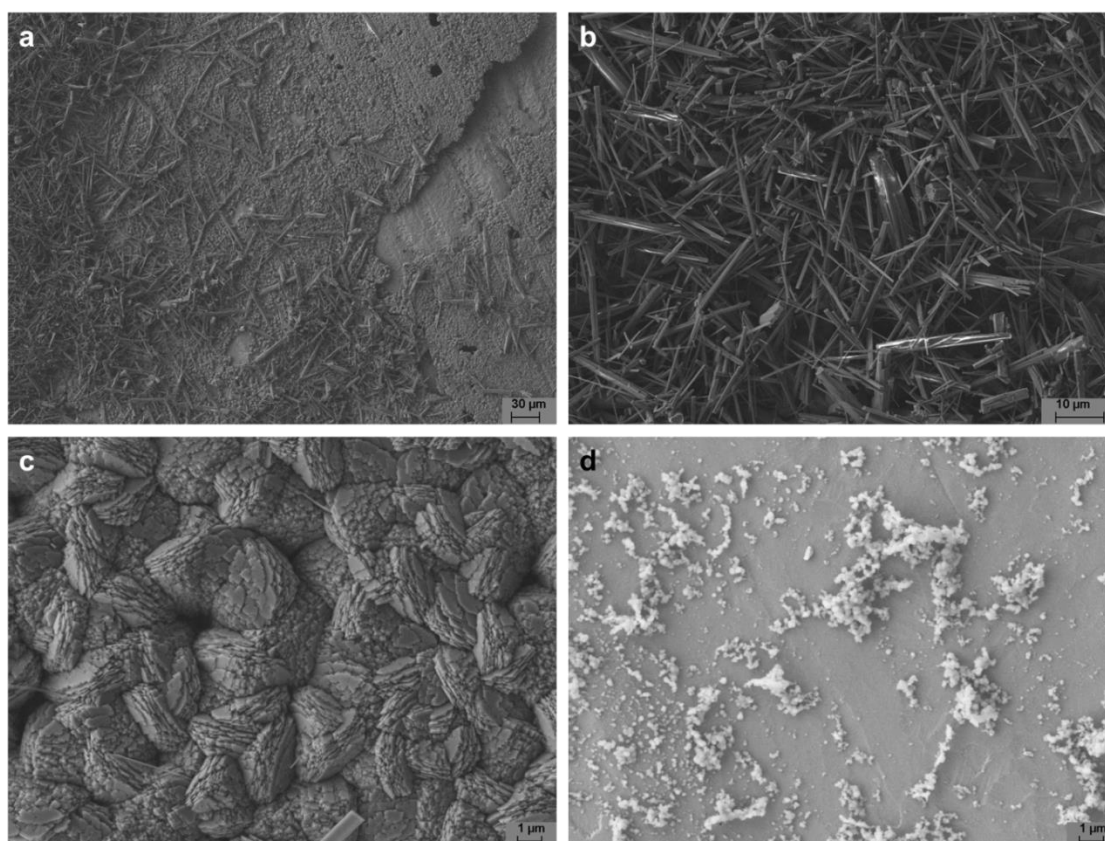


Figure IV-35 : Micrographies MEB de la surface de la lame de fer (face vers le support en  $\text{TiO}_2$ ) après corrosion en eau synthétique du COx en présence de  $\text{UO}_2$  50 ans : a) précipitation massive sur la surface de la lame de fer, b) précipitation d'aragonite, c) précipitation d'ankérite, d) précipitation de silice amorphe.

Les nano-billes (Figure IV-35d) ont une composition à base de silicium (analyses EDS sur 2 zones, Annexe 4). La résolution du microscope optique associé au spectromètre Raman n'a pas permis de les repérer et les caractériser. Cependant, la précipitation de nano-billes de silice amorphe semble la meilleure hypothèse.

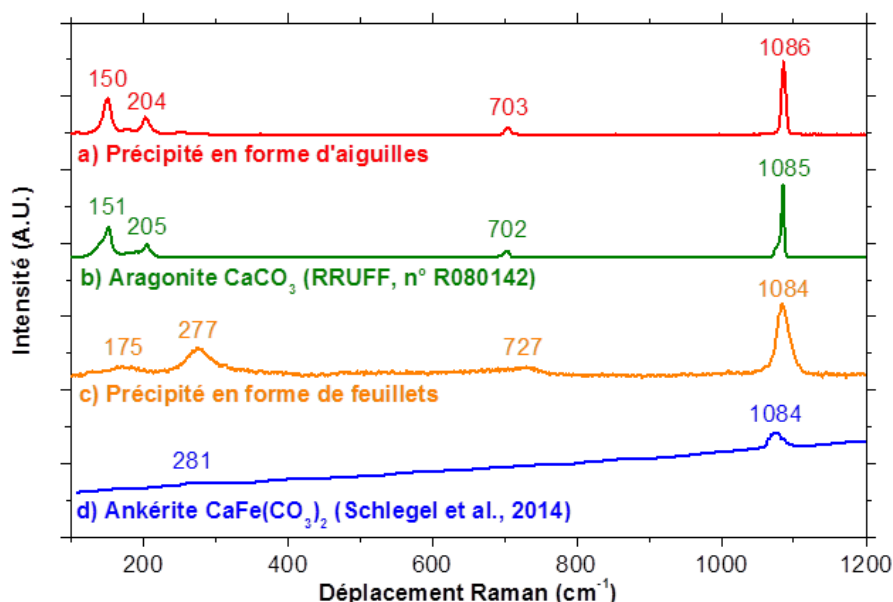


Figure IV-36 : Spectres Raman des phases secondaires détectées sur la lame de fer corrodée en eau synthétique du COx et en présence de  $\text{UO}_2$  50 ans (objectif x100) : a) aragonite (puissance 5,9 mW), c) ankérîte (puissance 1,1 mW). Comparaison avec des spectres issus de la littérature : b) aragonite de la base de données RRUFF, d) ankérîte [144].

### Face vers les pastilles de $\text{UO}_2$ 50 ans

La face de la lame de fer dirigée vers  $\text{UO}_2$  présentait moins de précipités que celle dirigée vers le liner en titane. De plus, sur cette face, seuls des précipités en forme d'aiguilles (Figure IV-37a) et des nano-billes étaient présents. Leurs morphologies et leur composition (analyses EDS en Annexe 4) étant similaires à celles des précipités observés sur l'autre face de la lame, on peut conclure qu'il s'agit des mêmes phases : aiguilles de Sr-aragonite et nano-billes de silice amorphe.

La précipitation plus dense sur l'autre côté de la lame de fer peut être causé par un effet local dû au positionnement de la lame dans le réacteur de lixiviation. En effet, la face dirigée vers  $\text{TiO}_2$  était orientée vers un volume plus faible de solution avec davantage de confinement, ce qui peut entraîner des indices de saturation localement plus élevés.

Des traces d'uranium ( $\leq 1$  %at.) ont été détectées sur cette face mais de façon très rare (4 fois sur 73 analyses EDS) et toujours associées à des quantités variables des autres éléments de l'eau du COx (Annexe 4). De plus, les phases ne présentaient

pas de morphologie particulière (Figure IV-37 b, c, d). Pour cette raison en plus de leur taille et leur rareté, elles n'ont pu être repérées et caractérisées par spectroscopie Raman. Etant donné la quantité très faible d'uranium et la variabilité des autres éléments présents, il est difficile de conclure à la précipitation d'une phase secondaire d'uranium.

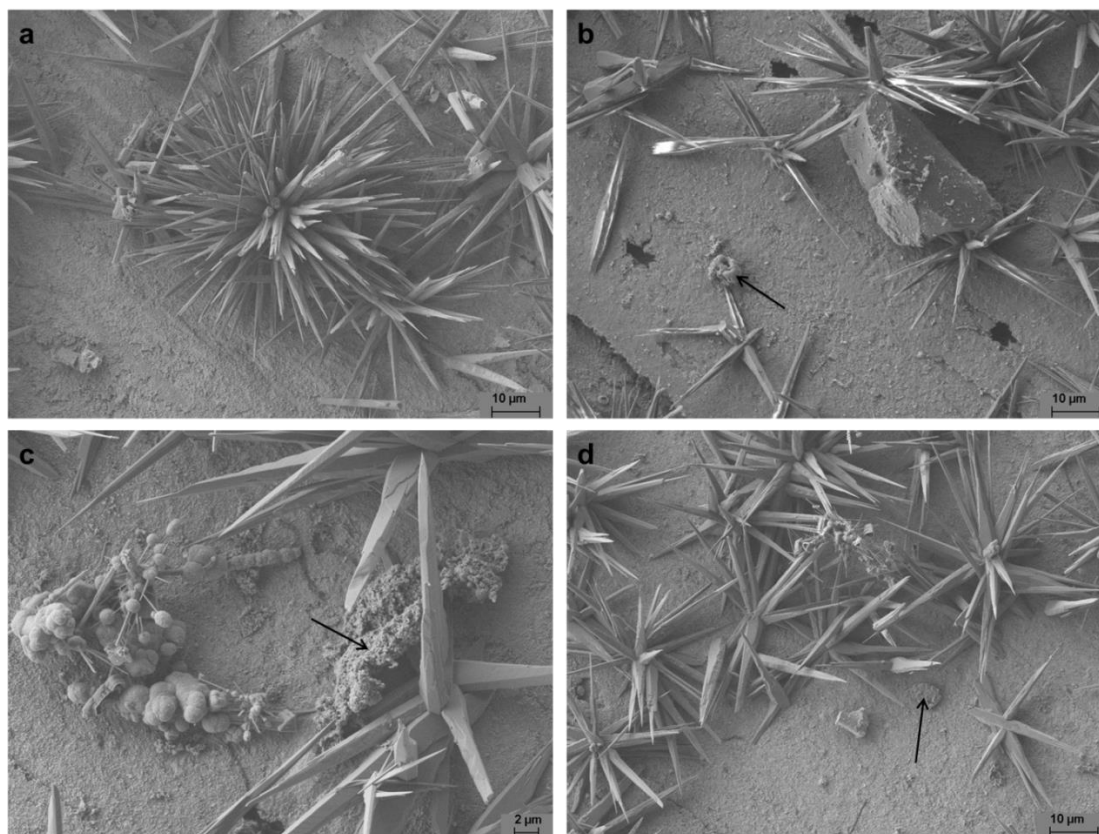


Figure IV-37 : Micrographies MEB de la surface de la lame de fer (face vers les pastilles de  $\text{UO}_2$ ) après corrosion en eau synthétique du COx en présence de  $\text{UO}_2$  50 ans : a) précipitation d'aragonite, b-d) zones présentant des traces d'uranium (indiquées par les flèches).

### 4.1.3. Discussion et modélisation des mécanismes

#### 4.1.3.1. Discussion sur la dissolution oxydante de $\text{UO}_2$ 50 ans

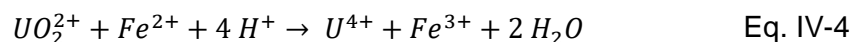
Pour rappel, les concentrations en uranium en solution sont très faibles ( $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  après ultra-filtration) et indiquent un équilibre avec une phase à base de U(IV) de type  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O(am)}$ . Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer ces concentrations en uranium :

- soit la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  50 ans se produit, mais U(VI) relâché est réduit en U(IV) sur les surfaces ou dans la solution homogène puis sorbé ou précipité en  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O(am)}$  ;



- soit il n'y pas ou très peu de dissolution oxydante et un équilibre s'instaure avec UO<sub>2</sub>•xH<sub>2</sub>O(am).

Si la dissolution oxydante de UO<sub>2</sub> 50 ans se produit, elle doit conduire au relâchement de U(VI) qui doit être réduit ensuite en U(IV) par Fe(II) quelque part dans le système selon la réaction :



Certains auteurs indiquent que la réduction de U(VI) par Fe(II) en solution est thermodynamiquement possible [145], mais en réalité elle ne se produirait pas pour des raisons cinétiques et nécessite d'être catalysée par une surface [146]. Dans notre système, les surfaces en contact avec la solution sont la lame de fer, les parois du réacteur en TiO<sub>2</sub> et les pastilles de UO<sub>2</sub> 50 ans.

La littérature rapporte que Fe<sup>0</sup> [46] [147] ainsi que les produits de corrosion du fer [148] [149] [150] peuvent réduire U(VI) en U(IV). En revanche, la réduction directe de U(VI) sur TiO<sub>2</sub> nécessite une réaction photochimique [151]. Cependant, des études ont montré que Fe(II) adsorbé sur TiO<sub>2</sub> pouvait agir comme un réducteur [152].

La présence d'uranium sur la lame de fer et sur le réacteur en TiO<sub>2</sub> a donc été recherchée à l'aide de techniques de caractérisation des surfaces (MEB, EDS, spectroscopie Raman) et/ou de bilans en uranium réalisés par rinces acides. Une très faible quantité d'uranium a été retrouvée sur la lame de fer (seulement 2,4 µg). L'essentiel de l'uranium relâché était sorbé ou précipité sur TiO<sub>2</sub> mais représente également une quantité très faible (7,6 µg). De plus, cette quantité est compatible avec une sorption de U(IV) sur TiO<sub>2</sub> par un phénomène de « pompe » sans dissolution oxydante tel que décrit précédemment dans le chapitre pour UO<sub>2</sub> réf (section 3.1.3), et la dissolution de U(IV) s'arrête dès que les sites de sorption de TiO<sub>2</sub> sont saturés. Pour rappel, la sorption de U(IV) sur TiO<sub>2</sub> a été étudiée par Latta et al. qui donnent une capacité de sorption de 1 atome de U(IV) par nm<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub> [121]. En prenant en compte la surface de TiO<sub>2</sub> au contact de la solution de lixiviation dans notre expérience (~150 cm<sup>2</sup>), cela correspondrait à une quantité de U(IV) pouvant être adsorbée sur TiO<sub>2</sub> de 5,7 µg, ce qui est assez proche de la quantité d'uranium retrouvée sur TiO<sub>2</sub>. La sorption directe de U(IV) sur TiO<sub>2</sub> sans dissolution oxydante semblerait donc être un mécanisme possible pour expliquer la quantité d'uranium sur TiO<sub>2</sub>.

Concernant la surface des pastilles de UO<sub>2</sub> 50 ans, la présence d'uranium n'a pas été détectée dans le précipité d'akaganéite recouvrant la surface des pastilles. De plus, on observe une précipitation de Fe(III) sur la surface des pastilles de UO<sub>2</sub> (akaganéite), une précipitation de Fe(II) sur lame de fer (ankérite) et également la présence de Fe(II) en solution (indiquée par la solution claire et l'absence de colloïdes de fer après ultra-filtration). Ceci indique que le front redox se situe à la surface du précipité d'akaganéite couvrant les pastilles de UO<sub>2</sub>. Il est donc difficile d'imaginer la réduction de U(VI) en U(IV) sur cette surface aux conditions redox plutôt oxydantes.

Finalement, seulement 10  $\mu\text{g}$  d'uranium ont été relâchés au total au bout de 427 jours ce qui est extrêmement faible par rapport aux relâchements d'uranium par dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau carbonatée (94,5  $\mu\text{g}$  en 1 mois, calcul section 3.3.2). Il faut également noter que les pastilles de  $\text{UO}_2$  50 ans utilisées ici présentaient une couche oxydée initiale révélée par les résultats des pré-lixivations (paragraphe 2). Ceci aurait pu conduire à un relâchement initial de U(VI) ensuite réduit mais s'arrêtant une fois la couche oxydée évacuée. Dans ce cas, le faible relâchement en uranium ne témoignerait pas de la dissolution oxydante de la matrice  $\text{UO}_2$ , mais seulement de l'évacuation initiale de la couche oxydée de surface des pastilles de  $\text{UO}_2$  50 ans.

Une dissolution oxydante significative suivie d'une réduction/précipitation-sorption de U(VI) en U(IV) n'est donc pas montrée par les résultats. L'hypothèse d'une absence ou d'une très faible dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  50 ans en présence de fer est donc fortement privilégiée.

L'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau synthétique du COx en présence de fer a été modélisée pour aider à la compréhension des mécanismes mis en jeu et induisant l'absence ou la forte inhibition de la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$ .

#### 4.1.3.2. Modélisation chimie-transport

##### **Précipitation d'un hydroxyde de Fe(III) sur les pastilles de $\text{UO}_2$ 50 ans**

La Figure IV-38a montre le maillage utilisé dans les modélisations pour représenter le réacteur de lixiviation qui contient la solution (eau du COx), la lame de fer et deux pastilles de  $\text{UO}_2$  50 ans. Dans la modélisation, la moitié seulement du réacteur est représentée en 2D mais le calcul est effectué pour le réacteur entier grâce à une révolution circulaire autour de l'axe des ordonnées (2D cylindrique). Les surfaces et les masses des pastilles et de la lame de fer ont été conservées. Le maillage du système est plus raffiné dans la partie inférieure du réacteur où les principaux processus chimiques se produisent, localement autour des objets  $\text{UO}_2$  et lame de fer.

L'activité alpha de  $\text{UO}_2$  50 ans engendre la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par radiolyse alpha de l'eau dans une couche de 40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (correspondant aux parcours moyens des particules alpha dans l'eau) autour des pastilles de  $\text{UO}_2$ . Dans le modèle, ce phénomène est représenté par la génération de  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$  sur la surface des pastilles de  $\text{UO}_2$ . La constante de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par radiolyse a été fixée à  $4.10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  comme dans les modélisations en eau du COx. Les résultats de simulation sont peu sensibles à la valeur de la constante de dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $2.5.10^{-9}$  ou  $3.10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) car, comme nous le verrons par la suite, cette molécule est rapidement consommée par la réaction avec Fe(II) dissous. Le fichier d'entrée HYTEC associé est donné dans l'Annexe 5.

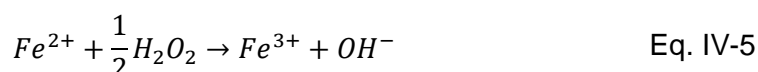
A titre préliminaire, la Figure IV-38b montre la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  induite par l'activité alpha de  $\text{UO}_2$  50 ans au bout de 20 jours dans l'hypothèse où il n'y a aucune

consommation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ni par UO<sub>2</sub>, ni par Fe(II)) : un panache de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se forme progressivement autour des pastilles de UO<sub>2</sub> et diffuse vers le reste de la solution.

La Figure IV-38c-d-e représente la modélisation de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en Fe(II) dissous et en goethite lors de l'altération de UO<sub>2</sub> 50 ans en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer. Deux phénomènes se produisent en parallèle autour des pastilles de UO<sub>2</sub> 50 ans :

- le panache de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a complètement disparu (Figure IV-38c) ;
- la goethite (oxy-hydroxyde fer  $\alpha$ -FeOOH) a précipité sur les pastilles de UO<sub>2</sub> (Figure IV-38e) ce qui est cohérent avec les observations MEB. Il est rappelé que l'akaganéite ( $\beta$ -FeOOH) n'étant pas présente dans la base de données ThermoChimie, son polymorphe goethite a été utilisé dans les simulations. D'autre part, dans le cas de cette étude, l'akaganéite a probablement été favorisée à cause des fortes teneurs en ions chlorures dans l'eau du COx [141] mais la goethite est plus intéressante dans l'idée d'un modèle plus générique.

La goethite est composée de Fe(III) alors que la corrosion de la lame de fer produit un panache de Fe<sup>2+</sup> en solution (Figure IV-38d). Une réaction redox est donc nécessaire pour transformer Fe(II) en Fe(III). De plus, Fe(III) est très insoluble dans les conditions du système (pH ~ 7, Eh ~ -200 mV/ESH), sa précipitation en FeOOH est immédiate et indique donc que l'oxydation de Fe(II) en Fe(III) se produit au niveau des pastilles de UO<sub>2</sub> 50 ans. A cet endroit, l'oxydant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui devrait apparaître a été consommé. Une réaction redox entre Fe(II) et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans les modélisations explique donc à la fois la précipitation de Fe(III) et la consommation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> via les réactions suivantes :



Ainsi, une importante quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est consommée par Fe<sup>2+</sup> et induit la précipitation d'un hydroxyde de Fe(III) sur les pastilles de UO<sub>2</sub>, ce qui réduit la quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> disponible pour oxyder UO<sub>2</sub> et inhibe donc la dissolution oxydante.

La présence d'une couche d'hydroxyde de Fe(III) sur la surface des pastilles de UO<sub>2</sub> 50 ans peut donc représenter une barrière chimique (consommation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) vis-à-vis de la dissolution oxydante de UO<sub>2</sub>. Elle pourrait également constituer une barrière physique. L'épaisseur de la couche est du même ordre de grandeur que le parcours des particules alpha dans l'eau [153] [154] et pourrait donc limiter la production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par radiolyse de l'eau. Elle pourrait aussi réduire le flux de solution au contact de UO<sub>2</sub> et la diffusion des espèces (par exemple UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> vers la solution). Cependant, des caractérisations de sa porosité seraient nécessaires pour mieux appréhender ce point.

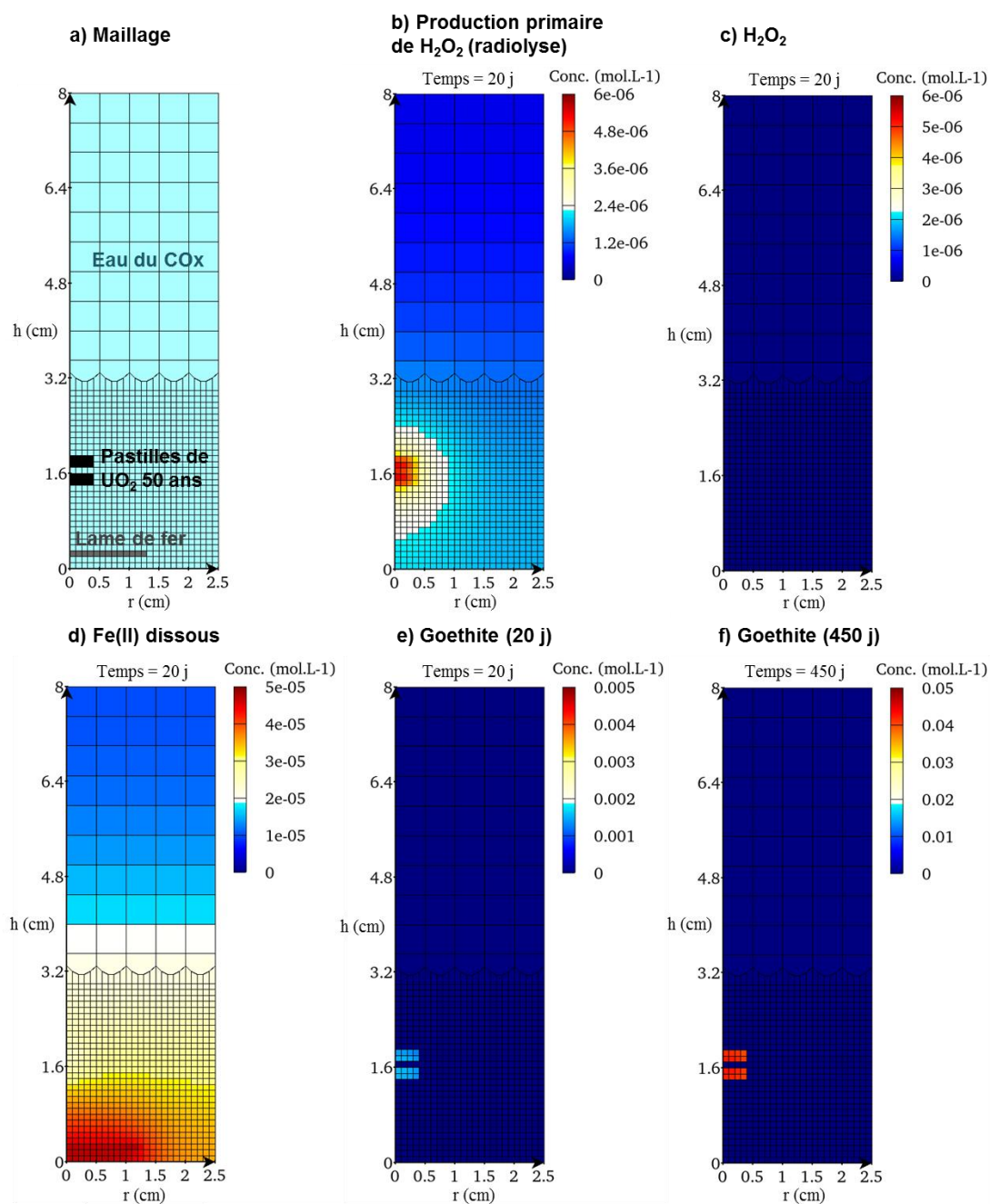


Figure IV-38 : Modélisation de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer : a) maillage ( $r$  et  $h$  : respectivement rayon et hauteur du réacteur de lixiviation), b) production primaire de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 20 j (c'est-à-dire sans consommation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par l'uranium ou le fer), c) concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 20 j, d) concentration en Fe(II) dissous à 20 j, e) précipitation de goethite à 20 j, f) précipitation de goethite à 450 j.

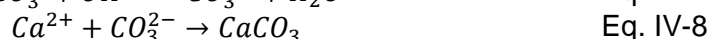
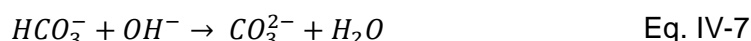
### Précipitation de phases carbonatées sur la lame de fer

La précipitation massive de minéraux carbonatés à base de calcium (Sr-aragonite  $\text{Ca}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{CO}_3$ ) et de fer (ankérite  $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ ) a été observée sur la lame de fer corrodée en eau synthétique du COx. La modélisation 2D réalisée à l'aide du code

HYTEC et du modèle développé au chapitre III permet de proposer une explication à ce phénomène.

La Figure IV-39 montre les résultats des modélisations de l'évolution du pH et de la quantité de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) et de sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ) dans le système. Notons que l'ankérite est une solution solide entre ces deux pôles.

Le modèle prédit une légère augmentation du pH localement autour de la lame de fer (Figure IV-39b) car sa corrosion en milieu anoxique libère des ions  $\text{OH}^-$  (équation III-28). L'augmentation locale du pH permet de déplacer les équilibres des carbonates et favoriser la précipitation des minéraux carbonatés comme l'aragonite, la calcite ou la sidérite selon les réactions suivantes :



Il est intéressant de noter que l'aragonite a précipité préférentiellement à son polymorphe la calcite contrairement aux prédictions thermodynamiques. L'aragonite peut être favorisée à la calcite en présence de concentrations importantes en ions  $\text{Mg}^{2+}$  [155] [156] [157], ce qui est le cas dans l'eau synthétique du COx. De plus, le strontium est connu pour co-précipiter avec l'aragonite (ex. [158]) ce qui explique sa présence dans le carbonate de calcium avec une fraction molaire de  $x = 0,02$ .

D'autre part, dans le produit de corrosion du fer, le fer est au degré d'oxydation +II. Cela implique que les conditions redox sont réductrices au niveau de la lame de fer contrairement aux pastilles de  $\text{UO}_2$ .

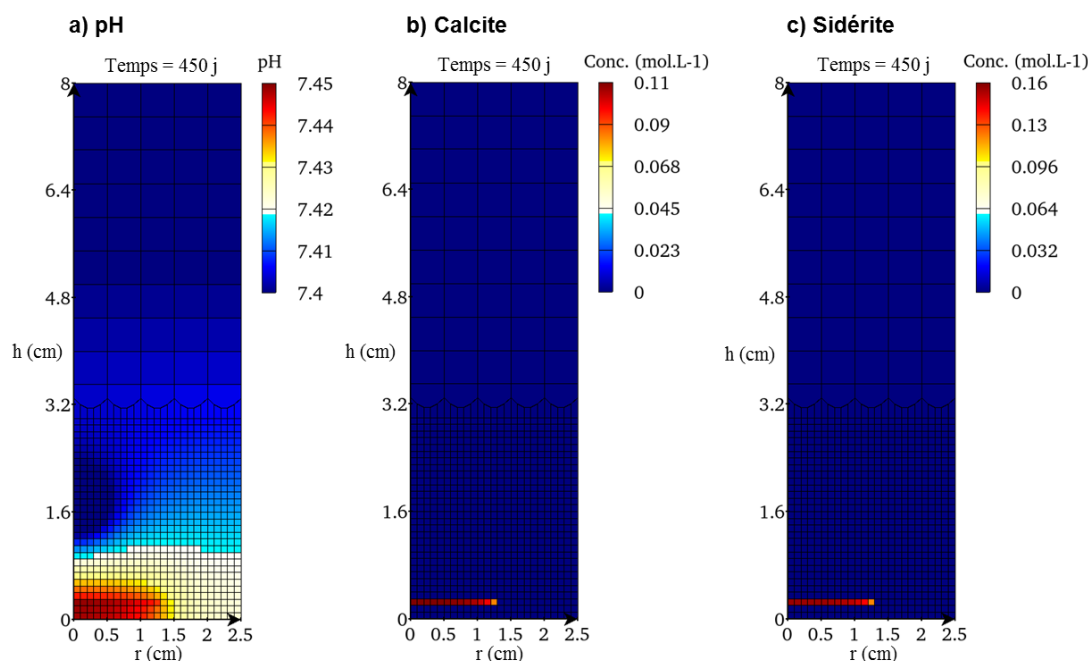


Figure IV-39 : Modélisation de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer à 450 jours : a) évolution du pH, b) précipitation de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), c) précipitation de sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ).

**Dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  50 ans ?**

La Figure IV-40 présente la concentration en uranium en solution et la précipitation de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  prédites par le modèle HYTEC lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer. La modélisation indique une concentration en uranium en solution égale à  $4 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$  c'est-à-dire  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  (Figure IV-40a), ainsi que la transformation de  $\text{UO}_2$  50 ans en  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  (Figure IV-40b). Ceci est en accord avec l'expérience où des concentrations similaires et proches de la limite de solubilité de  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  ont été mesurées.

Cependant, le modèle développé ne permet pas à ce jour de déterminer si la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  en présence de fer se produit ou non. En effet, pour l'instant, le modèle n'intègre pas de cinétique sur les réactions de réduction de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par  $\text{Fe}(\text{II})$  (Eq. IV-5) et de  $\text{U}(\text{VI})$  par  $\text{Fe}(\text{II})$  (Eq. IV-4) qui sont en compétition. La thermodynamique impose donc que seule la réaction entre  $\text{Fe}(\text{II})$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  se produit. Il faudrait donc introduire des cinétiques sur ces deux réactions pour voir si la réduction de  $\text{U}(\text{VI})$  par  $\text{Fe}(\text{II})$  pourrait aussi se produire en parallèle.

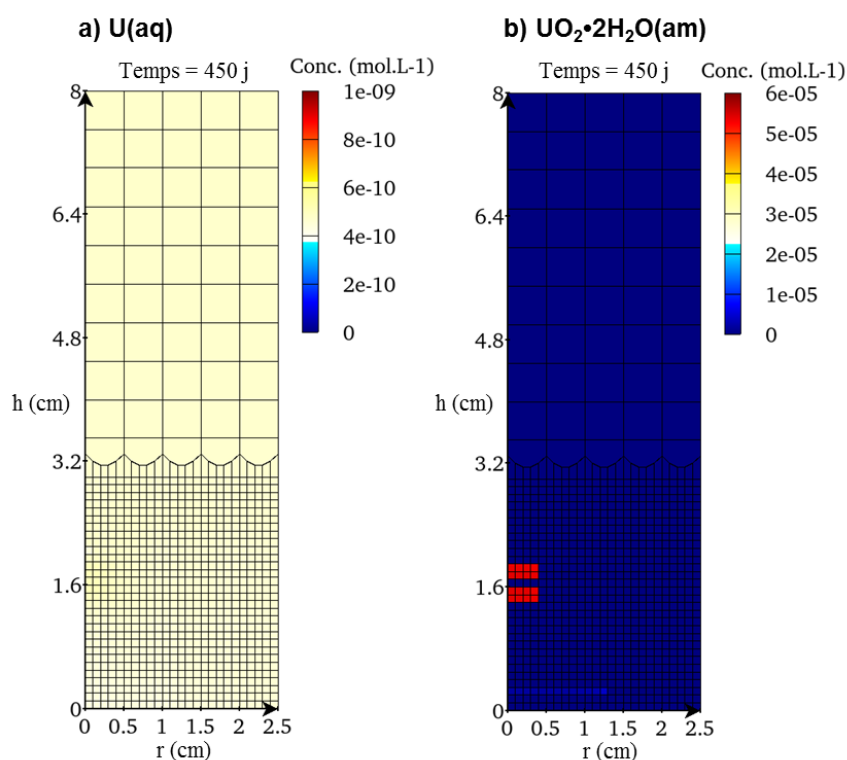


Figure IV-40 : Modélisation de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer à 450 jours : a) concentration en uranium en solution, b) précipitation de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ .



### Déplacement du front redox

Un test de sensibilité a été effectué pour évaluer l'impact qu'aurait une production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  plus importante (c'est-à-dire une activité alpha des échantillons plus élevée). Le modèle est le même que celui utilisé précédemment pour modéliser l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau du COx en présence de fer (Figure IV-38, Figure IV-39, Figure IV-40), mais la production par radiolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a été augmenté d'un facteur 10 (de  $4.10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  à  $4.10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).

Les résultats indiquent que les principaux mécanismes restent les mêmes :

- précipitation de minéraux carbonatés sur la lame de fer due à l'augmentation locale de pH causée par la corrosion anoxique de la lame de fer ;
- précipitation d'hydroxyde de Fe(III) (goethite  $\text{FeOOH}$ ) suite à la réduction de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par  $\text{Fe}^{2+}$  produisant  $\text{Fe}^{3+}$  insoluble dans ces conditions.

La Figure IV-41 montre cependant une différence notable : la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 20 jours n'est pas nulle contrairement au cas précédent formant un panache de  $\text{H}_2\text{O}_2$  autour des pastilles de  $\text{UO}_2$  (Figure IV-41a). La précipitation de goethite n'a plus lieu sur la surface des pastilles de  $\text{UO}_2$  mais en solution (Figure IV-41c) au niveau de la rencontre entre le panache de  $\text{H}_2\text{O}_2$  provenant des pastilles et celui des ions  $\text{Fe}^{2+}$  diffusant depuis la lame de fer (Figure IV-41b). Ceci indique que le front redox a été déplacé dans la solution suite à l'augmentation de la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , et d'une manière plus générale une compétition ou balance entre 1) la production radiolytique de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 2) la cinétique de corrosion du fer, et 3) la diffusion des ions  $\text{Fe}^{2+}$  en solution.

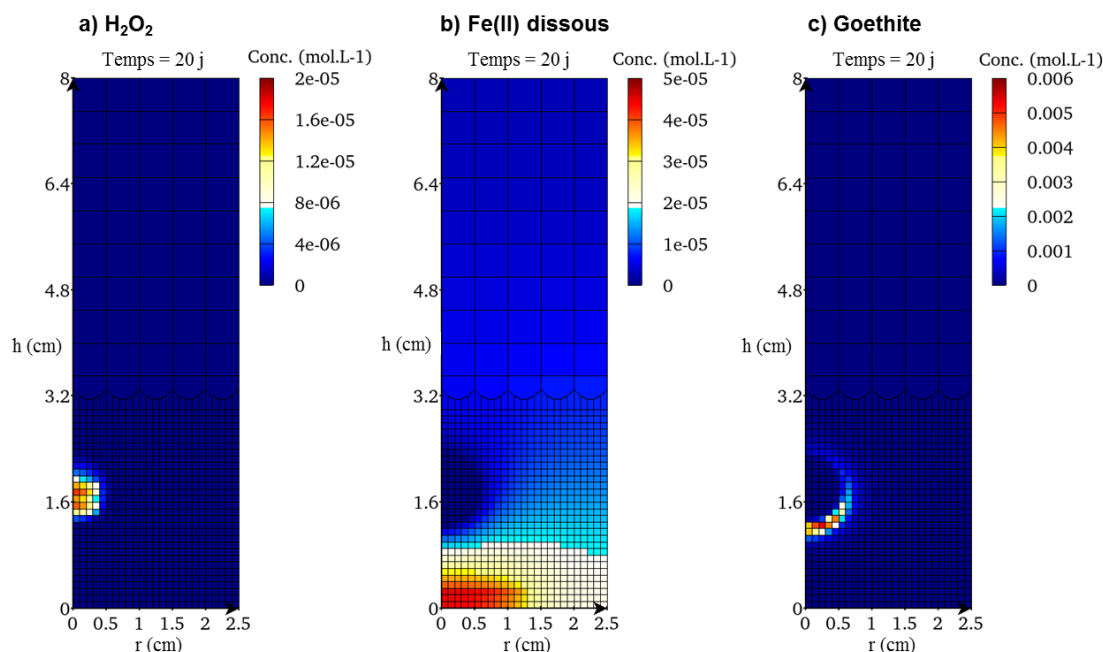


Figure IV-41 : Etude de sensibilité : modélisation de l'altération de  $\text{UO}_2$  en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer à 20 jours mais en augmentant la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  d'un facteur 10 par rapport à la modélisation effectuée précédemment pour  $\text{UO}_2$  50 ans : a) concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$ , b) concentration en Fe(II) dissous, c) concentration en goethite.



#### 4.1.4. Mécanisme d'altération de $\text{UO}_2$ 50 ans en eau synthétique du COx en présence de fer

Les résultats expérimentaux des analyses de solution et des caractérisations des solides ainsi que les modélisations réalisées permettent de proposer un mécanisme d'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau synthétique du COx en présence de fer résumé par le schéma de la Figure IV-42.

Certains phénomènes de ce mécanisme ont été observés par d'autres auteurs. Par exemple, Gimenez et al. ont observé un contrôle des concentrations en uranium en solution par la phase  $\text{UO}_2$  lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  en présence de fer métallique [159]. Un mécanisme détaillé n'est cependant pas proposé. Amme et al. ont quant à eux étudié la dissolution de  $\text{UO}_2$  en présence de  $\text{Fe}^{2+}$  (solution de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) sous radiolyse alpha imposée par  $^{238}\text{PuO}_2$  [22]. Comme dans notre étude, ils ont observé la consommation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par  $\text{Fe}(\text{II})$  en solution menant à la précipitation de  $\text{Fe}(\text{III})$ . Cependant, dans leur cas la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  n'est limitée que pendant une première phase car  $\text{Fe}^{2+}$  directement présent en solution n'est pas renouvelé comme dans notre expérience avec une lame de fer corrodée.

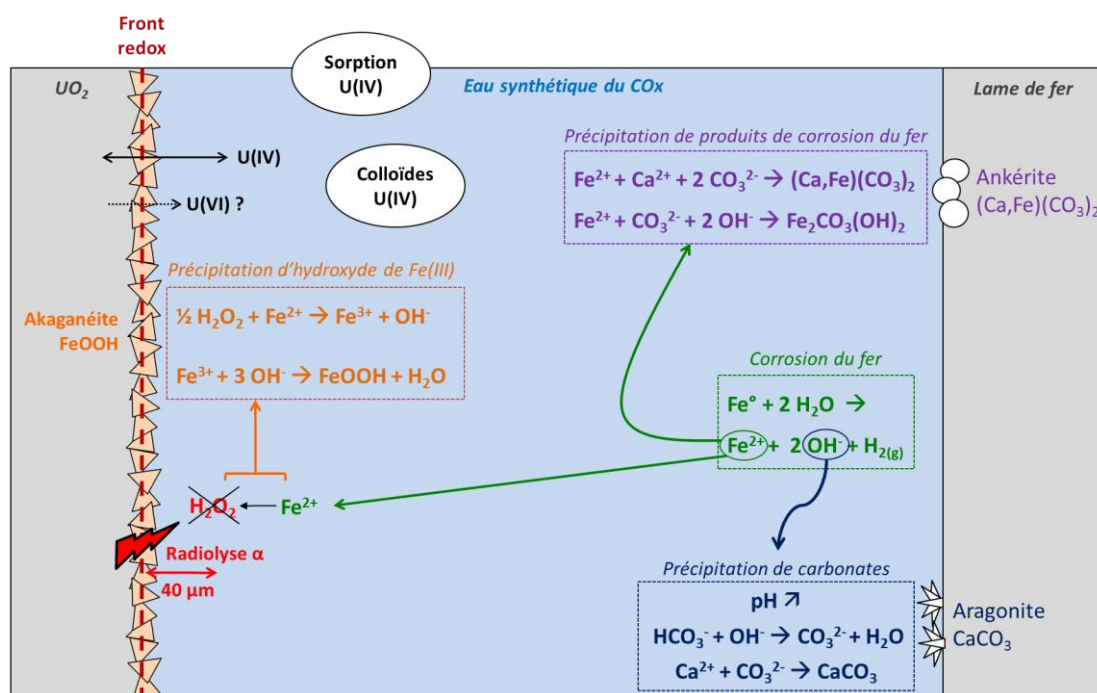


Figure IV-42 : Mécanisme d'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer.

## 4.2. Altération de $\text{UO}_2$ 10000 ans en eau synthétique du COx en présence de fer

Il a été montré précédemment dans ce chapitre qu'en eau synthétique du COx, comme en eau carbonatée, la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  10000 ans n'a pas lieu du fait d'un effet de seuil en activité alpha au-dessous duquel les relâchements en uranium sont contrôlés par la solubilité de  $\text{UO}_2$  amorphe hydraté. Il est néanmoins intéressant d'étudier l'effet d'un ajout d'une lame de fer dans le système, en particulier pour confirmer le mécanisme proposé lors de l'étude de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans en présence de fer : la réaction entre  $\text{Fe(II)}$  issu de la corrosion de la lame de fer et  $\text{H}_2\text{O}_2$  produit par radiolyse engendre la précipitation d'un hydroxyde de  $\text{Fe(III)}$  sur  $\text{UO}_2$ . Si cette réaction a bien lieu, la quantité d'hydroxyde de fer à la surface de  $\text{UO}_2$  10000 ans devrait être moindre car son activité alpha peu élevée entraîne une production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  beaucoup plus faible.

Une expérience de lixiviation de  $\text{UO}_2$  10000 ans en eau synthétique du COx et en présence d'une lame de fer pré-corrodée dans l'eau du COx a ainsi été réalisée (expérience notée 10000-COx-fer). Les pré-lixiviations indiquaient un bon état de surface initial des pastilles utilisées (paragraphe 2).

Les résultats des analyses de solutions et des caractérisations de surface des pastilles de  $\text{UO}_2$  10000 ans et de la lame de fer sont préalablement décrits. Puis, les mécanismes sont discutés à l'aide de la modélisation et comparés au cas  $\text{UO}_2$  50 ans présenté précédemment.

### 4.2.1. Analyses des solutions

#### 4.2.1.1. L'eau synthétique du COx

La concentration des éléments constitutifs de l'eau synthétique du COx ne change pas significativement au cours de l'expérience dans les limites des techniques d'analyses (incertitude entre 1 et 10 %). Le pH est compris entre 7,5 et 8,1 et ne montre pas de variation significative. Les mesures ex-situ et in-situ ne présentent pas de différence particulière. Au contraire, les valeurs de Eh sont comprises entre  $-14 \pm 10$  et  $44 \pm 10$  mV/ESH ex-situ tandis que la mesure in-situ donne  $-113 \pm 10$  mV/ESH. Il a déjà été expliqué précédemment dans le chapitre que cette valeur plus réductrice mesurée in-situ est plus significative.

#### 4.2.1.2. L'uranium

L'évolution de la concentration en uranium en solution lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  10000 ans en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer est reportée sur la Figure IV-43. Les concentrations en uranium obtenues lors des altérations de  $\text{UO}_2$  réf et  $\text{UO}_2$  10000 ans en eau synthétique du COx sont également présentées sur le graphique.

Dans l'expérience en présence de fer comme dans celles en eau synthétique du COx détaillées précédemment dans le chapitre, les concentrations en uranium en solution sont très basses ( $< 1 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). Ici, elles sont toujours légèrement inférieures à la limite de solubilité de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  indiquant un équilibre avec une phase à base de U(IV) de type  $\text{UO}_2$  amorphe hydraté. La valeur de la concentration en uranium après filtration et ultra-filtration du dernier prélèvement change peu, il y a donc peu de colloïdes d'uranium en solution.

Le bilan de l'uranium relâché en fin d'expérience est détaillé sur la Figure IV-44. Il montre que les fractions soluble et colloïdale sont très faibles puisqu'elles ne représentent respectivement que 1,8 et 5,7 % de l'uranium relâché. Presqu'un quart de l'uranium relâché se trouve sur la lame de fer mais cela correspond à une quantité de seulement 0,4  $\mu\text{g}$ . Le reste, environ 70 % soit 1,3  $\mu\text{g}$  est sorbé ou précipité sur  $\text{TiO}_2$ . Au total, une quantité extrêmement faible de seulement 1,8  $\mu\text{g}$  d'uranium a été relâchée dans le système lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  10000 ans en eau synthétique du COx en présence de fer.

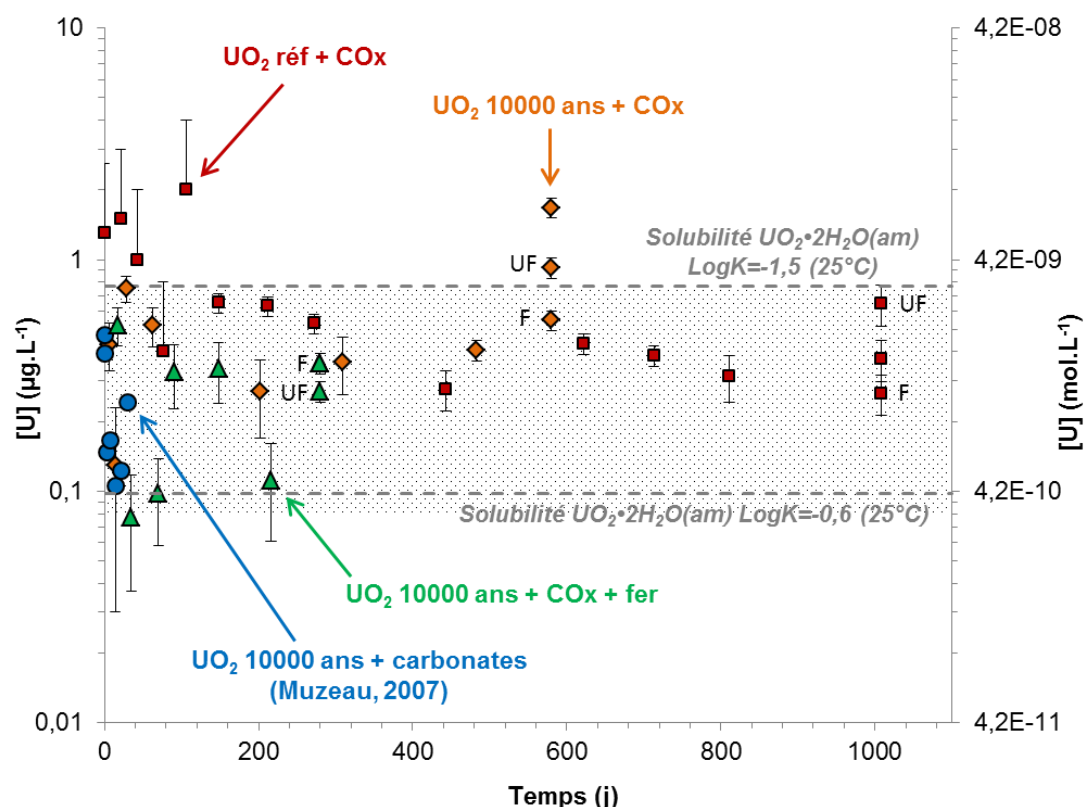


Figure IV-43 : Evolution de la concentration en uranium en solution au cours de l'altération de  $\text{UO}_2$  10000 ans en eau synthétique du COx en présence de fer. Les données issues de l'altération de  $\text{UO}_2$  réf et  $\text{UO}_2$  10000 ans en eau synthétique du COx et en eau carbonatée sont également reportées. Les solubilités de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  calculées pour deux LogK différents avec le logiciel Chess et la base de données ThermoChimie sont reportées sur le graphique. La zone grisée correspond à la gamme d'incertitudes basse des valeurs de solubilité donnée par Neck & Kim [77]. F : filtré, UF : ultra-filtré.

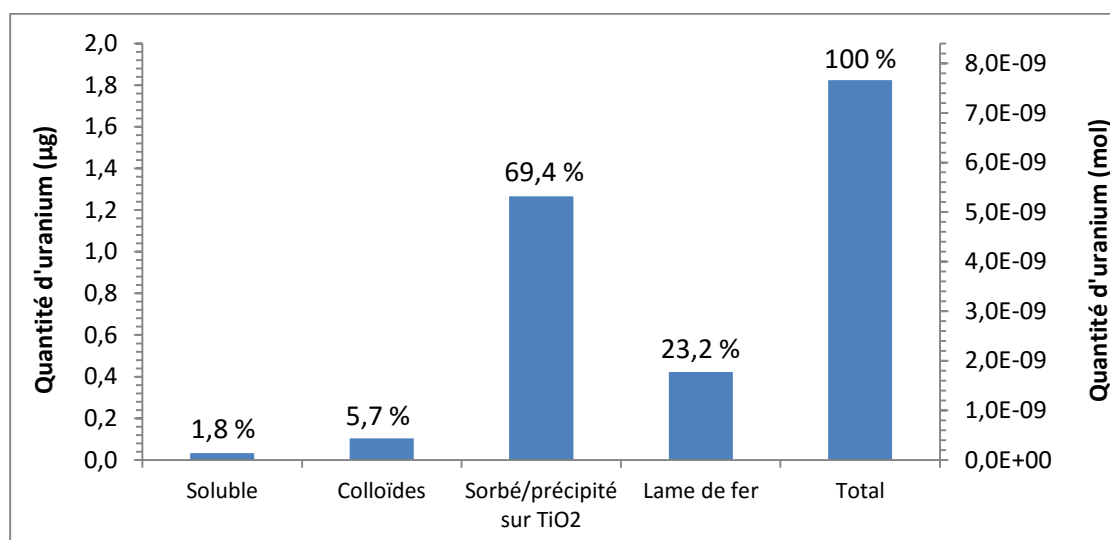


Figure IV-44 : Répartition de l'uranium entre les fractions soluble, colloïdale et sorbée/précipitée en fin d'expérience : cas de  $\text{UO}_2$  10000 ans altéré en eau synthétique du COx en présence de fer.

#### 4.2.1.3. Le fer

L'évolution de la concentration en fer lors de la corrosion de la lame de fer dans l'eau synthétique du COx avant et après introduction des pastilles de  $\text{UO}_2$  10000 ans est reportée sur la Figure IV-45. La concentration en fer en solution augmente plutôt linéairement au début de l'expérience (0-200 jours), puis atteint un plateau autour de  $70\text{-}80 \text{ mg.L}^{-1}$  au-delà de 200 jours ce qui pourrait témoigner de la précipitation d'une phase à base de fer. Les concentrations en fer après filtration et ultra-filtration du dernier prélèvement diminuent très peu révélant une très faible part de colloïdes de fer.

Le plateau à  $70\text{-}80 \text{ mg.L}^{-1}$  est du même ordre de grandeur que celui observé dans l'expérience réalisée avec de  $\text{UO}_2$  50 ans où il se situait à environ  $60 \text{ mg.L}^{-1}$  (Figure IV-30). Cela indique d'une part qu'une phase secondaire de fer peut avoir précipité et d'autre part que la corrosion de la lame de fer est reproductible. Les caractérisations de surface réalisées sur  $\text{UO}_2$  10000 ans et sur la lame de fer présentées dans la suite de l'étude permettront de déterminer la nature du (des) précipité(s) à base de fer.

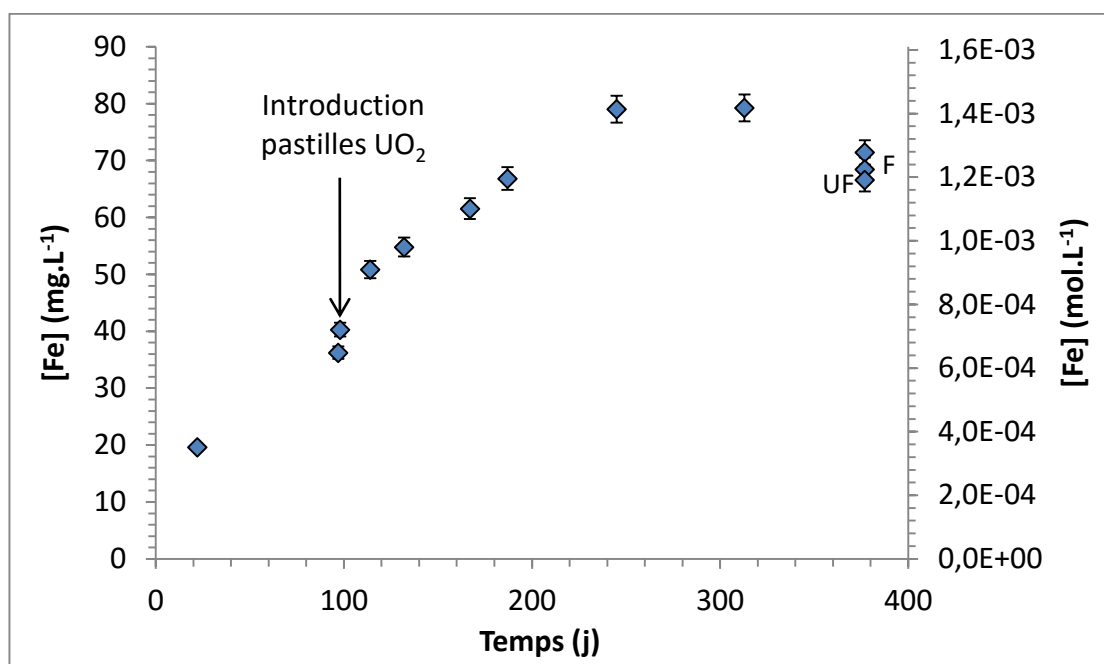


Figure IV-45 : Evolution de la concentration en fer en solution lors de la corrosion de la lame de fer en eau synthétique du COx avant et après introduction des pastilles de  $\text{UO}_2$  10000 ans. F : filtré, UF : ultra-filtré.

#### 4.2.2. Caractérisations des surfaces après altération

##### 4.2.2.1. Pastilles de $\text{UO}_2$ 10000 ans

Une pastille de  $\text{UO}_2$  10000 ans altérée en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer a été caractérisée au MEB (Figure IV-46). Contrairement à ce qui a été observé dans le cas de  $\text{UO}_2$  50 ans altéré dans les mêmes conditions, la surface de la pastille de  $\text{UO}_2$  10000 ans présente une précipitation extrêmement faible (Figure IV-46a).

Cependant, quelques précipités en forme de bâtonnets triangulaires précédemment observés sur  $\text{UO}_2$  50 ans sont aussi présents sur  $\text{UO}_2$  10000 ans mais en quantité plus faible et de façon plus éparse (Figure IV-46 b-c). Les analyses EDS réalisées sur ces bâtonnets (Figure IV-47a) ont révélé une composition moyenne (sur 8 analyses) à base de 96 %at. Fe et 4 %at. Si très proche de celle des bâtonnets précipités sur  $\text{UO}_2$  50 ans (pour rappel : 95 % Fe, 5 % Si). Le signal de U pouvant provenir du substrat car le volume analysé est grand par rapport à la taille des précipités, il a été exclu du calcul de la composition moyenne. Le spectre Raman de ces bâtonnets est aussi extrêmement semblable à celui des bâtonnets observés sur  $\text{UO}_2$  50 ans confirmant qu'il s'agit de la même phase (Figure IV-48). Celle-ci avait été identifiée comme de l'akaganéite  $\beta\text{-FeOOH}$  dont le spectre Raman [138] est également reporté sur le graphique (Figure IV-48).

Des précipités de forme hexagonale ont également été repérés sur la surface de  $\text{UO}_2$  10000 ans (Figure IV-46d) alors qu'ils n'étaient pas présents sur  $\text{UO}_2$  50 ans. Les

analyses EDS indiquent qu'ils sont composés essentiellement de fer (Figure IV-47b). Parfois des traces de Si étaient également présentes. Le signal de U (~2%) pourrait provenir de  $\text{UO}_2$  car même si les précipités sont assez larges, leur épaisseur semble du même ordre de grandeur que la profondeur d'interaction du faisceau avec le solide (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ). Le spectre Raman de ces précipités est similaire à celui des bâtonnets triangulaires (Figure IV-48a) et indique donc également la précipitation d'un composé de type akaganéite ( $\beta\text{-FeOOH}$ ) mais avec une morphologie différente de celle des bâtonnets peut-être à cause de la teneur différente en Si.

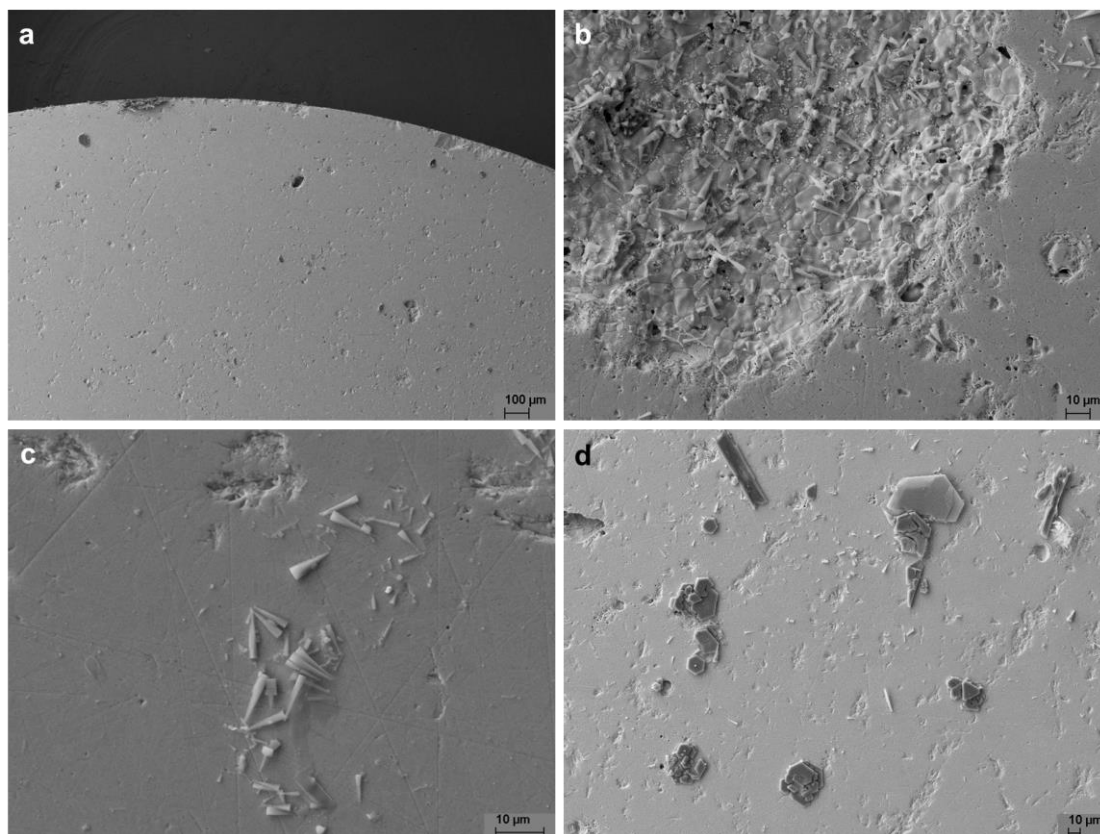


Figure IV-46 : Micrographies MEB de la surface d'une pastille de  $\text{UO}_2$  10000 ans altérée en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer à un grossissement de plus en plus fort : présence de précipités d'akaganéite b-c) de forme triangulaire et d) de forme hexagonale.



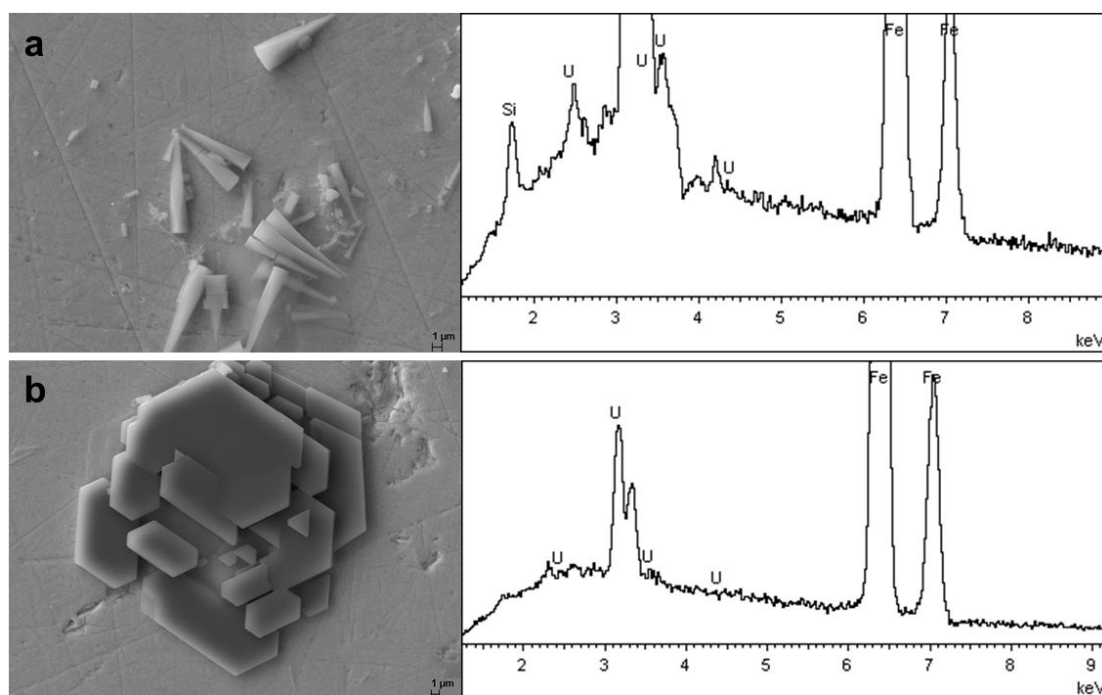


Figure IV-47 : Analyses EDS des précipités d'akaganéite observés sur la surface d'une pastille de  $\text{UO}_2$  10000 ans altérée en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer (tension d'accélération = 20 kV) : a) précipités de forme triangulaire, b) précipités de forme hexagonale.

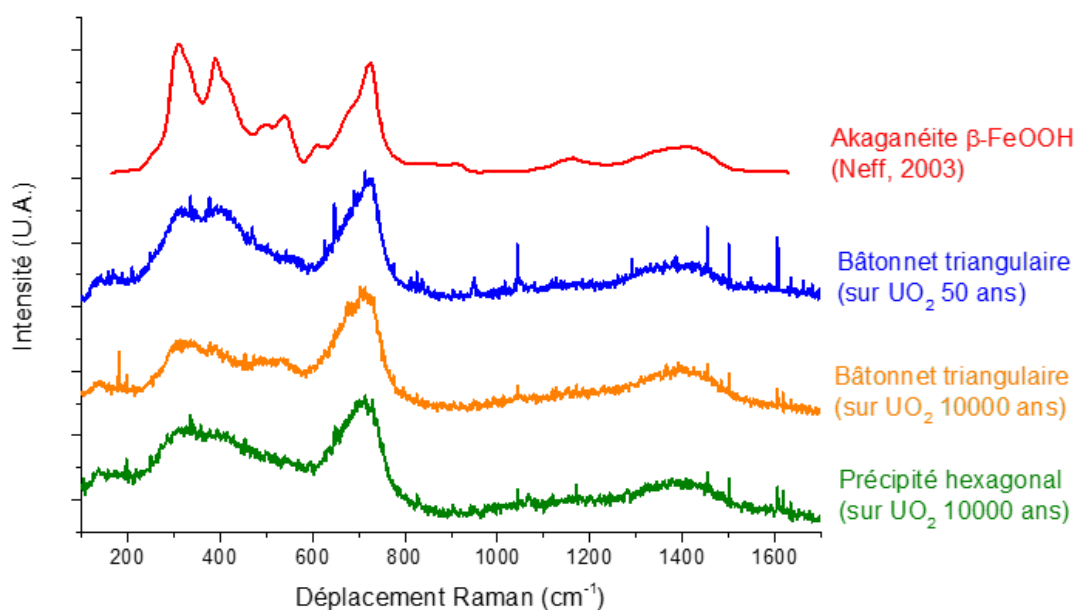


Figure IV-48 : Spectres Raman acquis sur les précipités d'akaganéite observés sur la surface d'une pastille de  $\text{UO}_2$  10000 ans altérée en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer.



#### 4.2.2.2. Lame de fer

Dans le cas de la lame de fer corrodée en eau synthétique du COx en présence de UO<sub>2</sub> 10000 ans, seule la face dirigée vers les pastilles de UO<sub>2</sub> a été observée au MEB (Figure IV-49). Elle présente une précipitation secondaire massive sur de larges zones (Figure IV-49a). Trois principaux types de précipités ont été identifiés dont certains sont identiques à ceux observés sur la lame de fer issue de l'expérience avec UO<sub>2</sub> 50 ans : des précipités en forme d'aiguilles, en forme de pelotes et une croute craquelée. Ils sont détaillés ci-dessous.

Les précipités en forme d'aiguilles (Figure IV-49b) sont identiques aux précipités d'aragonite observés sur la lame de fer dans l'expérience avec UO<sub>2</sub> 50 ans (Figure IV-37b). Outre leur structure, leurs compositions moyennes sont aussi les mêmes avec 98 %at. Ca et 2 %at. Sr (11 analyses, Annexe 6), et leurs spectres Raman sont également identiques (Figure IV-50 a-b). Tout ceci indique qu'il s'agit bien des mêmes minéraux et ceux-ci ont précédemment été identifiés comme une solution solide de Sr-aragonite ((Ca<sub>0,98</sub>,Sr<sub>0,02</sub>)CO<sub>3</sub>).

Les précipités en forme de pelotes (Figure IV-49c) ont été observés uniquement dans l'expérience avec UO<sub>2</sub> 10000 ans. Ils sont composés en majorité de fer (~96 %at.) avec des traces de calcium (~4 %at.) (moyenne des analyses EDS sur 8 zones différentes, Annexe 6). Leur spectre Raman présente un unique pic à 1072 cm<sup>-1</sup> (Figure IV-50) qui, en tenant compte à la fois de l'analyse EDS et des données Raman de la littérature [90, 160], peut être attribué à la chukanovite Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>). De plus, des cristaux de chukanovite observés au MEB dans la littérature [161] montrent une structure très similaire à celle des précipités en forme de pelote. Les produits de corrosion sur la lame de fer ne sont donc pas les mêmes dans les deux expériences avec UO<sub>2</sub> 50 ans ou UO<sub>2</sub> 10000 ans : l'ankérite apparue dans l'expérience en présence de UO<sub>2</sub> 50 ans est remplacée ici par la chukanovite.

La dernière phase secondaire observée est une croute craquelée composée de particules de taille inférieure au micron (Figure IV-49d). Elle contient en moyenne 90,0 %at. Fe, 8,9 % Si et 1,1 %at. Ca (analyses EDS sur 12 zones différentes, Annexe 6). Etant donné la taille des particules (< 1 µm), l'épaisseur de cette croute n'est probablement pas supérieure à la profondeur analysée par EDS, et une majorité du signal de Fe doit provenir de la lame de fer elle-même. La spectroscopie Raman réalisée sur cette phase n'a pas été concluante à cause de l'absence de pics nets qui suggère la précipitation d'une phase amorphe. Etant donné la composition à base de Si et la taille des particules, cela rappelle les nano-billes de silice amorphe observées dans l'expérience avec UO<sub>2</sub> 50 ans.

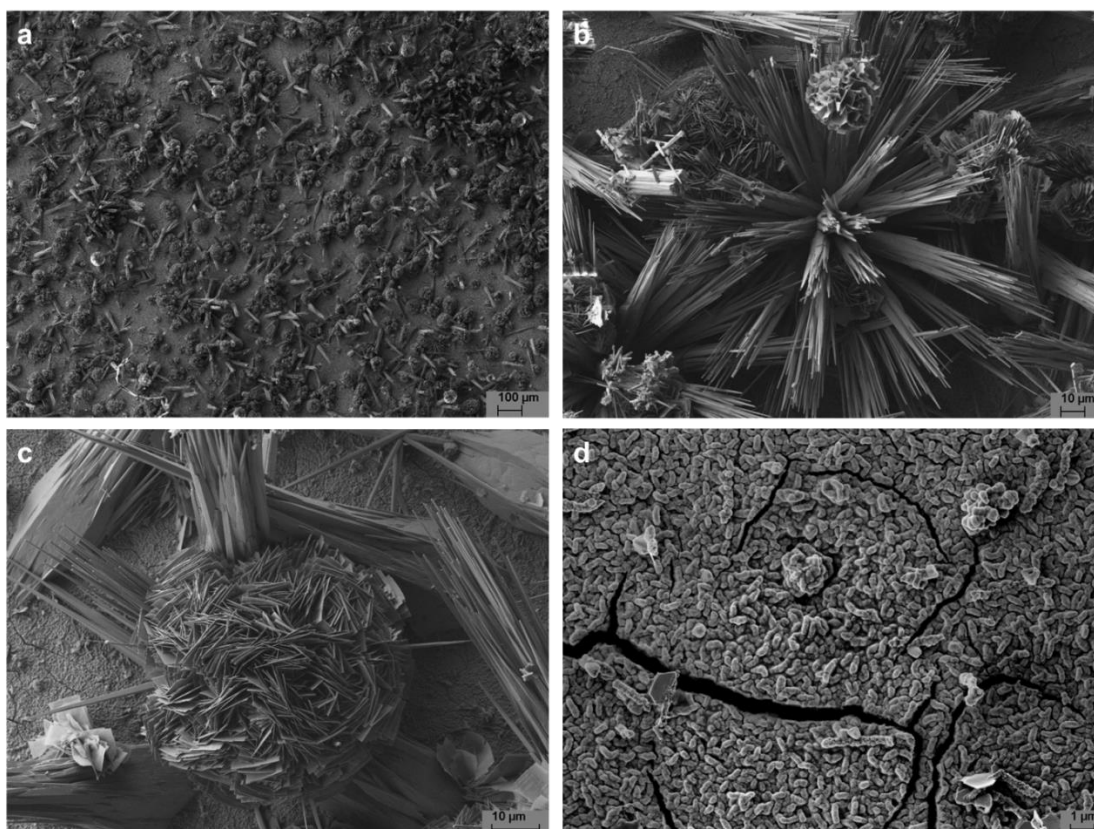


Figure IV-49 : Micrographies MEB de la surface de la lame de fer corrodée en eau synthétique du COx en présence de  $\text{UO}_2$  10000 ans : a) précipitation massive sur la lame de fer, b) aragonite, c) chukanovite, d) silice.

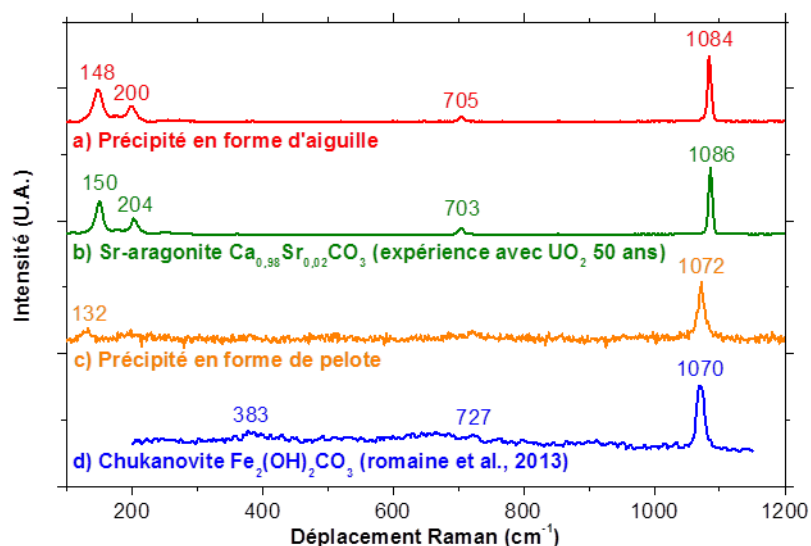


Figure IV-50 : Spectres Raman a, c) des précipités présents sur la lame de fer corrodée en eau synthétique du COx en présence de pastilles de  $\text{UO}_2$  10000 ans, et comparaison avec b) les données de l'expérience sur  $\text{UO}_2$  50 ans et d) les données de la littérature [160].

### 4.2.3. Modélisation et discussion des mécanismes

#### 4.2.3.1. Relâchement en uranium

Comme pour le lot  $\text{UO}_2$  50 ans, le relâchement total en uranium est extrêmement faible dans le cas de  $\text{UO}_2$  10000 ans altéré en eau du COx en présence de fer ( $< 2 \mu\text{g}$ ). La répartition de l'uranium dans les différentes fractions est similaire au cas de  $\text{UO}_2$  50 ans. La majorité de l'uranium relâché est présente sur le réacteur en  $\text{TiO}_2$  et est compatible avec un phénomène de sorption de  $\text{U(IV)}$ . Très peu d'uranium est présent sur la lame de fer, dans les colloïdes ou en solution. Les concentrations ( $< 1 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) indiquent la présence de  $\text{U(IV)}$  en solution contrôlée par un équilibre avec  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O(am)}$ . Dans le cas de  $\text{UO}_2$  10000 ans, les concentrations en uranium en solution étaient déjà contrôlées par l'équilibre avec  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O(am)}$  dans les expériences d'altération en eau carbonatée et eau synthétique du COx car la dissolution oxydante n'avait pas lieu du fait de la très faible activité de ce lot (seuil en activité). Le même phénomène se produit donc ici et est correctement reproduit par la modélisation (Figure IV-51).

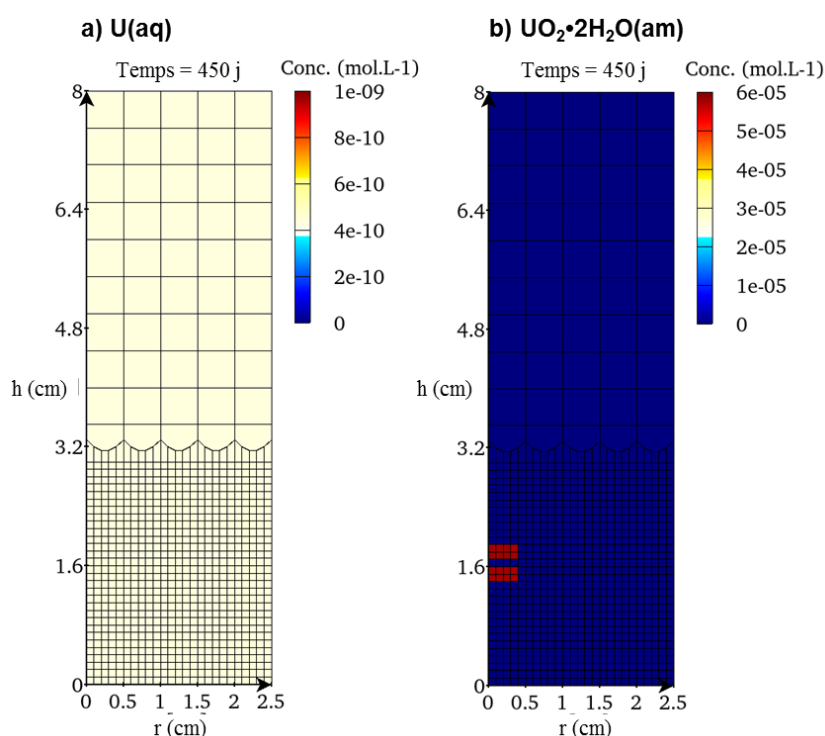


Figure IV-51 : Modélisation de l'altération de  $\text{UO}_2$  10000 ans en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer à 450 jours : a) concentration en uranium en solution, b) précipitation de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O(am)}$ .

#### 4.2.3.2. Précipitation d'hydroxyde de Fe(III) sur les pastilles de $\text{UO}_2$

La précipitation d'akaganéite sous forme de bâtonnets à base triangulaire a été observée dans les deux expériences d'altération de  $\text{UO}_2$  10000 ans et  $\text{UO}_2$  50 ans en eau du COx en présence de fer. Cependant, la quantité d'akaganéite précipitée était bien plus importante dans le cas de  $\text{UO}_2$  50 ans puisqu'elle formait une couche de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur à la surface des pastilles, tandis que seuls quelques bâtonnets étaient éparpillés sur la surface des pastilles de  $\text{UO}_2$  10000 ans.

La précipitation d'akaganéite étant due à la réaction redox entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  produit par radiolyse (réaction IV-5), cette différence de quantité de précipités s'explique simplement par la différence d'activité des échantillons. En effet, l'activité alpha de  $\text{UO}_2$  10000 ans étant très inférieure à celle de  $\text{UO}_2$  50 ans, la radiolyse alpha de l'eau va produire une quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  moindre dans le cas de  $\text{UO}_2$  10000 ans. Ainsi, la précipitation d'akaganéite sur  $\text{UO}_2$  10000 ans sera beaucoup plus limitée du fait de la très faible quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  disponible pour réagir avec  $\text{Fe(II)}$ .

Dans la modélisation, la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est désactivée pour le lot  $\text{UO}_2$  10000 ans afin de représenter le seuil en activité alpha au-dessous duquel la dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  est inopérante. Comme il n'y a pas de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la précipitation de  $\text{FeOOH}$  sur la surface des pastilles de  $\text{UO}_2$  10000 ans n'a pas lieu dans la modélisation. Cependant, dans l'expérience  $\text{H}_2\text{O}_2$  est « inactif » vis-à-vis de  $\text{UO}_2$  10000 ans mais pas vis-à-vis de  $\text{Fe}^{2+}$  en solution. C'est pourquoi on observe une faible précipitation d'hydroxyde  $\text{Fe(III)}$  dans l'expérience qui n'est pas représentée dans la modélisation pour l'instant.

#### 4.2.3.3. Précipitation de minéraux carbonatés sur la lame de fer

La précipitation de minéraux carbonatés sur la lame de fer a été observée lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  10000 ans en eau synthétique du COx en présence de fer. La précipitation de carbonates de calcium sous forme d'aragonite a été observée dans les deux expériences avec  $\text{UO}_2$  10000 ans comme dans le cas avec  $\text{UO}_2$  50 ans. En revanche, les minéraux carbonatés à base de  $\text{Fe(II)}$  sont différents : l'ankérite observée dans l'expérience avec  $\text{UO}_2$  50 ans est remplacée ici par la chukanovite. Ceci pourrait être dû à la concentration en fer légèrement plus élevée dans l'expérience avec  $\text{UO}_2$  10000 ans.

La modélisation de l'altération de  $\text{UO}_2$  10000 ans en eau du COx en présence de fer permet également de reproduire la précipitation de carbonate de calcium (calcite  $\text{CaCO}_3$ ) et de carbonate de fer (sidérite  $\text{FeCO}_3$ ) sur la lame de fer dues à une augmentation locale de pH (Figure IV-52, grille de modélisation disponible sur la Figure IV-38a). La calcite et la sidérite ont été choisies pour la modélisation car le but est de construire un modèle générique. La calcite est habituellement plus courante que l'aragonite et la sidérite est un bon intermédiaire entre l'ankérite (mélange de

$\text{CaCO}_3$  et  $\text{FeCO}_3$ ) et la chukanovite ( $\text{Fe}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ) observée dans les deux expériences avec  $\text{UO}_2$  50 ans et  $\text{UO}_2$  10000 ans.

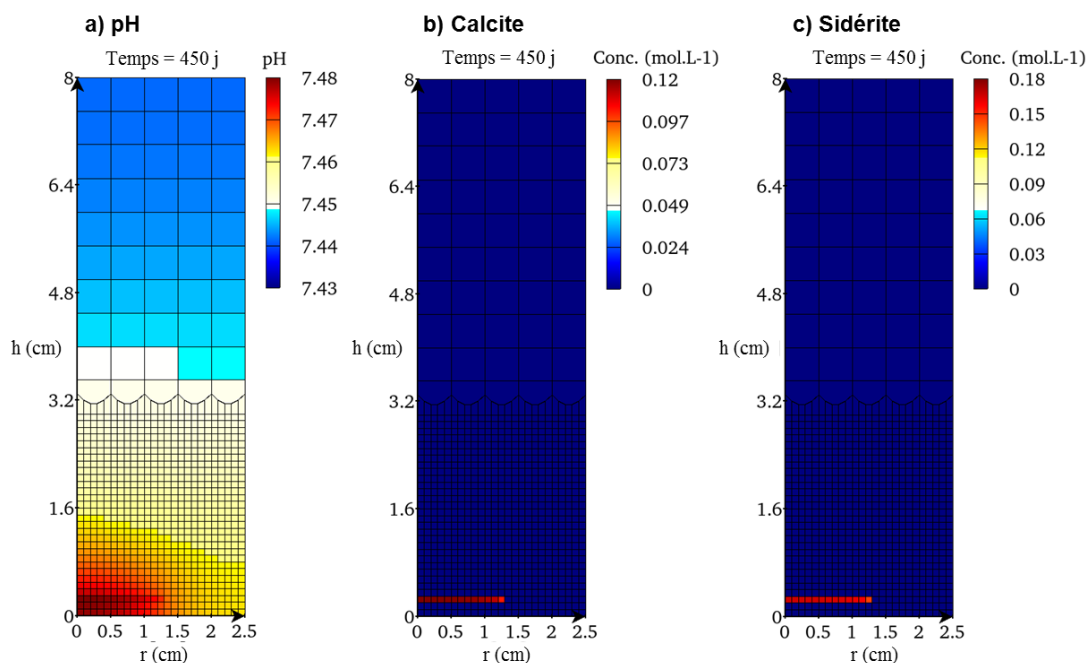


Figure IV-52 : Modélisation de l'altération de  $\text{UO}_2$  10000 ans en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer à 450 jours : a) évolution du pH, b) précipitation de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), c) précipitation de sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ). Calcul réalisé avec le code HYTEC, la base de données ThermoChimie et le modèle développé au chapitre III.



### 4.3. Conclusion sur l'altération de $\text{UO}_2$ en eau synthétique du COx en présence de fer

Un mécanisme d'altération en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer a été proposé pour  $\text{UO}_2$  50 ans (Figure IV-42). Ce mécanisme regroupe plusieurs phénomènes :

- $\text{H}_2\text{O}_2$  produit en extrême surface de  $\text{UO}_2$  par radiolyse alpha est consommé par les ions  $\text{Fe}^{2+}$  en solution issus de la corrosion anoxique de la lame de fer, et cette réaction redox engendre la précipitation d'hydroxyde de Fe(III) sur toute la surface de  $\text{UO}_2$  ; il s'agit d'un processus couplé associant la cinétique de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la cinétique de corrosion du fer et la « cinétique » de diffusion de Fe(II) dissous ;
- la dissolution oxydante est fortement inhibée du fait de la consommation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par le fer et potentiellement par la couche d'hydroxyde de Fe(III) qui pourrait former une barrière physique ;
- les concentrations en uranium en solution sont contrôlées par la phase  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  ;
- une augmentation locale du pH autour de la lame de fer due à sa corrosion anoxique permet la précipitation de minéraux carbonatés à sa surface.

Ce mécanisme est également valable pour  $\text{UO}_2$  10000 ans mais avec une production d'hydroxyde de Fe(III) bien plus faible étant donné la très faible activité alpha de l'échantillon. La présence de quelques précipités d'hydroxyde de Fe(III) sur la surface de  $\text{UO}_2$  indique qu'une petite quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est néanmoins produite par radiolyse pour le lot 10000 ans. Or, la dissolution oxydante était inopérante dans les expériences en eau carbonatée et en eau du COx. Cela rejoint l'effet de seuil en activité alpha observé dans la littérature au-dessous duquel la radiolyse alpha de l'eau n'engendre pas de dissolution oxydante [8].

La littérature montre que ce seuil semble varier en fonction des conditions expérimentales. Par exemple, des études de lixiviation de  $\text{UO}_2$  dopés alpha d'activités comprises entre 1,6 et 245  $\text{MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$  ont été réalisées en milieu anoxique ( $\text{Ar}/\text{CO}_2$  0,4%) dans l'eau argileuse de Boom provenant du laboratoire souterrain du SCK-CEN [36]. L'eau de Boom possède une forte teneur en carbonates et en matière organique ainsi qu'un potentiel réducteur ( $\text{Eh} < -250$  mV/ESH) [162]. Le pouvoir tampon de l'eau de Boom est prépondérant sur les effets de la radiolyse alpha et permet de maintenir des potentiels réducteurs pour des échantillons d'activité allant jusqu'à 245  $\text{MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$ . La solubilité de l'uranium est alors imposée par la chimie de la solution et n'est plus fonction de la radiolyse. Le seuil de transition entre les deux contrôles de relâchement de l'uranium se situe donc au-delà de 245  $\text{MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$  dans l'eau de Boom.

Dans notre cas, la présence de fer métal dans l'eau synthétique du COx permet de déplacer le seuil d'activité alpha définissant la transition entre les deux mécanismes d'altération au-delà de 385  $\text{MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$ .





# **V. ALTÉRATION DES COMBUSTIBLES MOx MIMAS EN CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES**



## 1. INTRODUCTION

Ce chapitre fait suite à celui concernant l'altération en conditions environnementales de différents  $\text{UO}_2$  dopés en émetteurs alpha mais se concentre sur un autre type de matériau : le combustible MOx MIMAS non irradié ou irradié en réacteur nucléaire. Une matrice expérimentale similaire à celle développée pour les  $\text{UO}_2$  dopés en émetteurs alpha a été développée pour les combustibles MOx afin de pouvoir ultérieurement comparer les comportements de ces deux matériaux.

Des expériences de lixiviation ont donc été menées en conditions environnementales d'une part avec du MOx 7% et d'autre part avec du MOx 47, et les résultats sont présentés séparément pour ces deux matériaux.

Ainsi, la première partie traite des résultats obtenus sur le combustible non irradié MOx 7% qui constitue une première approche dans l'étude des combustibles MOx car c'est un système plus simple contenant seulement U, Pu et Am. De plus, il a l'avantage de présenter seulement une irradiation alpha permettant de faire le lien avec les conditions du stockage géologique (même si cette irradiation est supérieure à celle attendue). Les expériences de lixiviations de MOx 7% ont été menées dans différents milieux en suivant une démarche de complexification progressive : en eau carbonatée, puis en eau synthétique du COx, et finalement en eau synthétique du COx en présence de fer métal.

La seconde partie du chapitre présentera les résultats issus des expériences avec le combustible irradié MOx 47 qui constitue le matériau réel mais présente une activité beta/gamma significative non représentative de l'absence d'irradiation beta/gamma attendue en stockage géologique. L'influence du fer sur la dissolution oxydante en eau synthétique du COx sera en particulier étudiée pour déterminer si les mécanismes d'altération sont similaires entre le MOx 7% et le MOx 47.

## **2. ALTERATION DES COMBUSTIBLES MOX MIMAS 7% NON IRRADIES EN REACTEUR NUCLEAIRE**

Cette première partie présente les résultats des expériences de lixiviation réalisées avec des pastilles de MOx 7% selon les protocoles décrits dans le chapitre II.

L'état initial des pastilles de MOx 7% avant leur utilisation pour les expériences de lixiviation est d'abord brièvement présenté grâce aux résultats des pré-lixiviations en eau carbonatée. Les résultats des expériences de lixiviation réalisées sont ensuite détaillés en complexifiant peu à peu le milieu de lixiviation :

- en eau carbonatée,
- en eau synthétique du COx,
- en eau synthétique du COx en présence de fer.

L'influence de l'environnement sur la dissolution oxydante sera ainsi mise en évidence. De plus, cet ensemble d'expériences de lixiviation est le même que celui mené sur les UO<sub>2</sub> 50 ans dans le chapitre IV, ce qui permettra également de comparer les comportements de ces deux matériaux.

### **2.1. Etat initial des pastilles de MOx 7%**

Préalablement à leur utilisation dans des expériences de lixiviation en conditions environnementales, toutes les pastilles de MOx 7% utilisées ont subi des cycles de pré-lixiviation en eau carbonatée selon le protocole détaillé au chapitre II. Pour rappel, le but des pré-lixiviations est d'une part d'éliminer la couche oxydée pouvant se former lors de l'entreposage des pastilles entre le recuit et l'expérience, et d'autre part d'obtenir un état de surface initial de référence commun à toutes les expériences. Pour toutes les pastilles de MOx 7% utilisées, les relâchements en uranium lors des pré-lixiviations en eau carbonatée étaient  $< 5 \mu\text{g.L}^{-1}$  dans les derniers cycles. Ces pastilles possédaient donc un état de surface peu oxydé et proche de la stœchiométrie avant leur utilisation dans des expériences en conditions environnementales.

### **2.2. Altération du MOx 7% en eau carbonatée**

Le but de cette partie est d'étudier la dissolution oxydante du MOx 7% sous radiolyse alpha. Pour cela, des expériences de lixiviation ont été menées en eau carbonatée car il s'agit d'un milieu simple favorisant la complexation de l'uranium pour éviter la précipitation de phases secondaires. Cela permet ainsi d'obtenir une référence pour les études en conditions environnementales menées ensuite, et d'étudier l'effet de l'hétérogénéité du MOx sur la dissolution oxydante.

Deux expériences de lixiviation de pastilles de MOx 7% ont été réalisées en eau carbonatée ( $\text{NaHCO}_3$   $10^{-2}$  M) :

- une sous air (atmosphère du laboratoire) pendant 5 mois (appelée MOx7-EC-1) ;
- une sous argon ( $\text{O}_2 < 1$  ppm) pendant 1 an (appelée MOx7-EC-2).

Les résultats d'analyses des solutions concernant ces deux expériences sont présentés et discutés dans un premier temps, puis complétés par les caractérisations de surface.

### **2.2.1. Résultats d'analyses des solutions et discussion**

Les évolutions des concentrations en  $\text{H}_2\text{O}_2$ , U, Pu et Am ont été suivies au cours du temps lors des expériences de lixiviation des pastilles de MOx 7% en eau carbonatée sous air et sous argon (Figure V-1).

En parallèle, pour aider à l'interprétation de ces résultats, les concentrations expérimentales de U, Pu et Am ont été reportées sur les diagrammes de solubilité de ces éléments (Figure V-2). Ces diagrammes ont été tracés à l'aide du logiciel CHESS et de la base de données Thermochimie détaillés dans le chapitre III de ce manuscrit. La température a été fixée à  $25^\circ\text{C}$ , le pH à 9 et la concentration en  $\text{HCO}_3^-$  à  $10^{-2}$  M.

A la fin des expériences, la répartition des éléments U (Figure V-3), Pu et Am (Tableau V-1) entre les fractions dissoute, colloïdale, et sorbée/précipitée sur le réacteur en  $\text{TiO}_2$  a été déterminée grâce aux acidifications de solution et aux rinçes acides du matériel. Les résultats sont similaires pour les expériences sous air ou sous argon, mais dans l'expérience sous argon une évolution du protocole permet de différencier les fractions colloïdale et sorbée/précipitée sur le réacteur.

Pour faciliter la compréhension des résultats, ceux-ci sont exploités ci-après élément par élément.

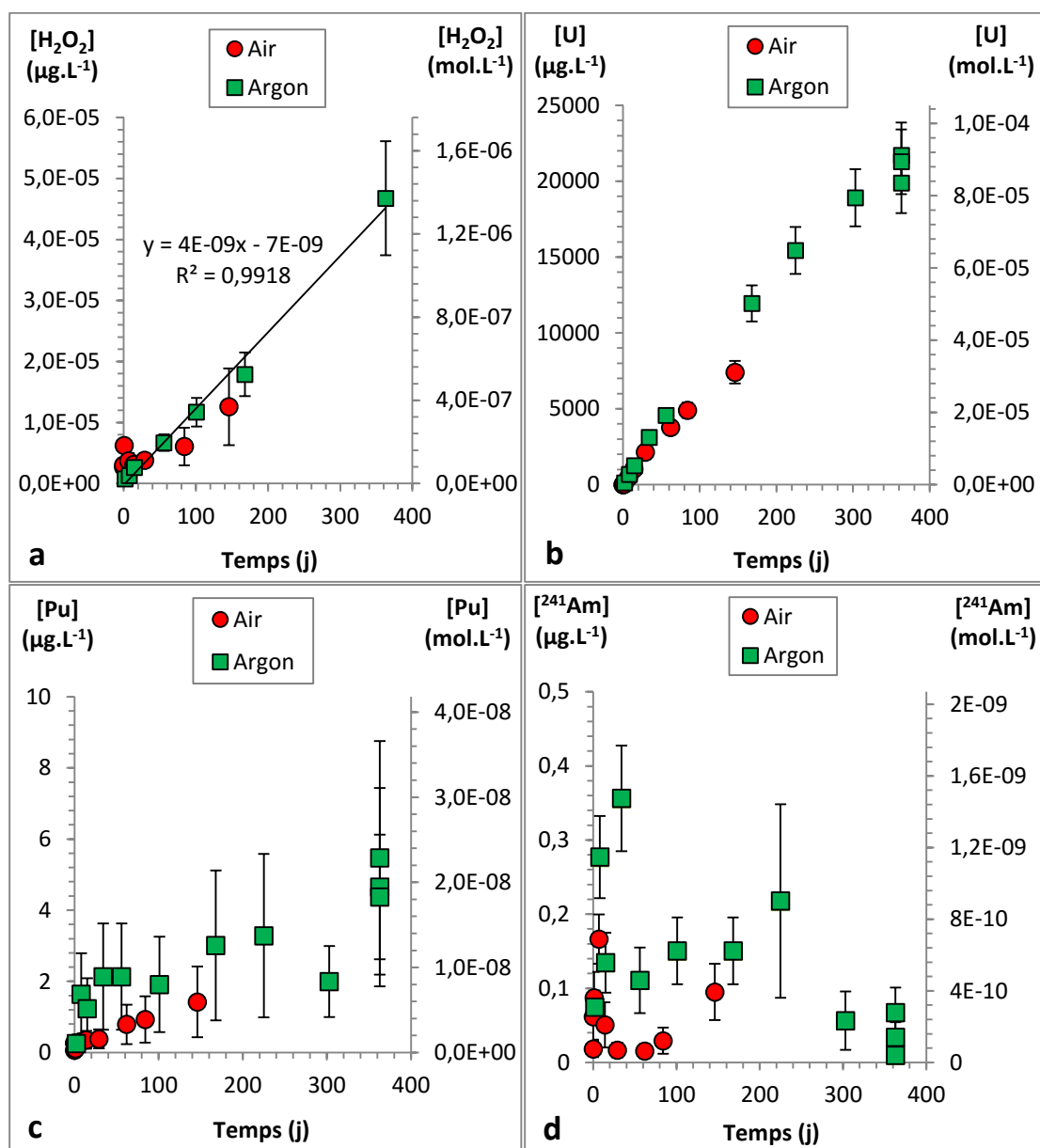


Figure V-1 : Evolution des concentrations en solution lors de la lixiviation de pastilles de MOx 7% non irradié en eau carbonatée sous air et sous argon : a) peroxyde d'hydrogène, b) uranium, c) plutonium et d) américium. Ronds rouges : sous air ; carrés verts : sous argon.

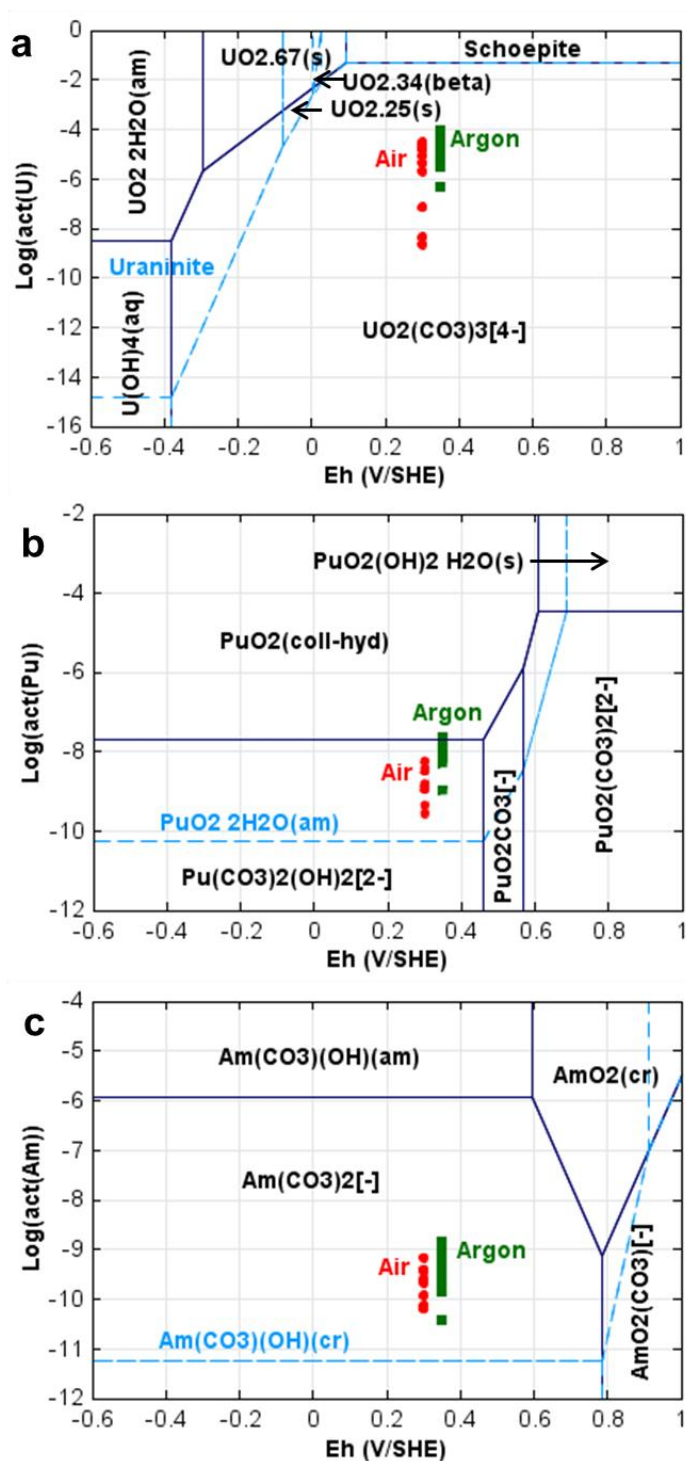


Figure V-2 : Diagrammes de solubilités en fonction du potentiel redox : a) de l'uranium, b) du plutonium et c) de l'américium. Diagrammes tracés avec le logiciel Chess, la base de données Thermochimie,  $T = 25^\circ C$ ,  $pH = 9$  et  $[HCO_3^-] = 10^{-2} M$ . Les concentrations expérimentales sont reportées (ronds rouges : sous air ; carrés verts : sous argon).



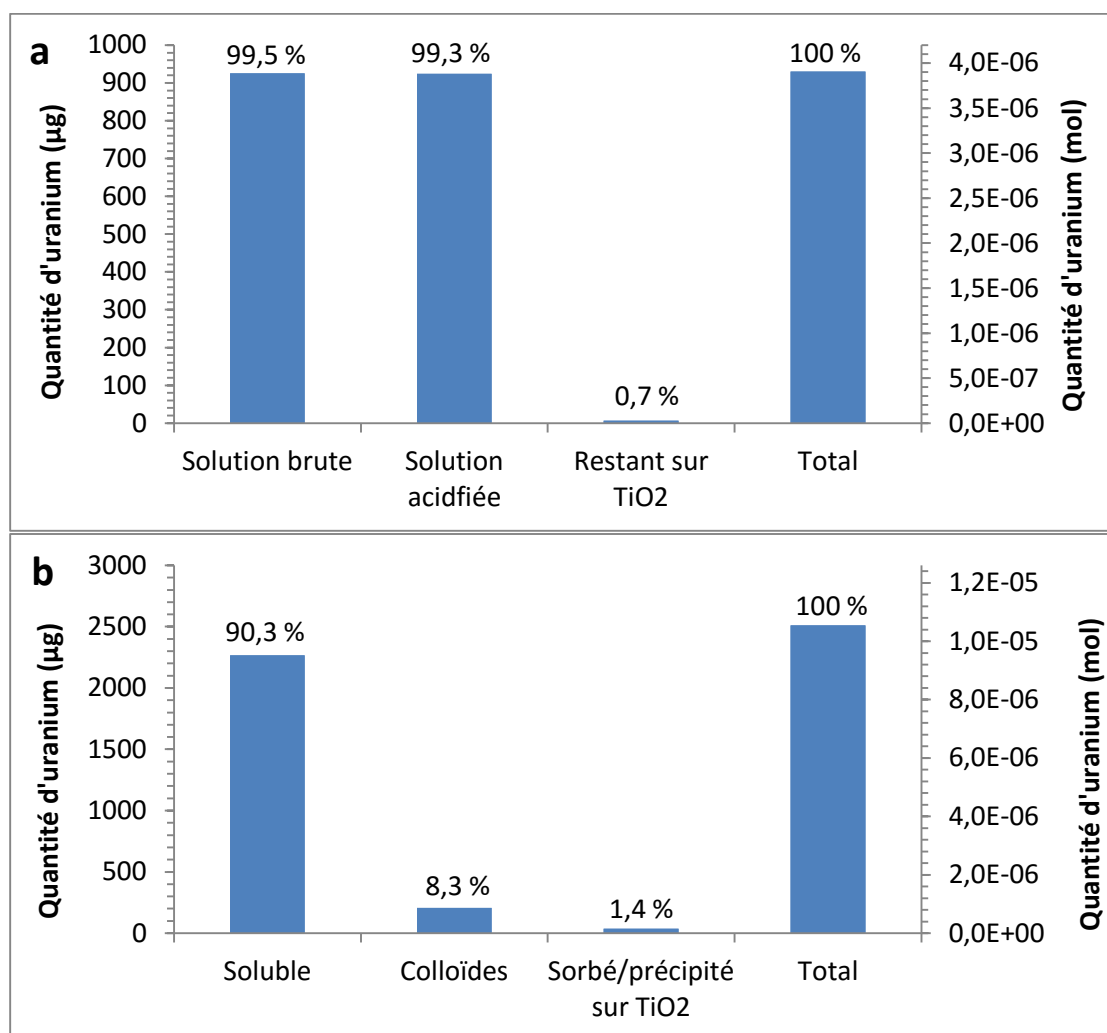


Figure V-3 : Répartition de l'uranium relâché entre les fractions dissoute, colloïdale et sorbée/précipitée sur le réacteur en  $\text{TiO}_2$  à la fin des expériences de lixiviation de MOx 7% en eau carbonatée a) sous air et b) sous argon.

Tableau V-1 : Répartition de Pu et Am relâchés entre les fractions dissoute, colloïdale et sorbée/précipitée sur le réacteur en  $\text{TiO}_2$  à la fin des expériences de lixiviation de MOx 7% en eau carbonatée sous air et sous argon.

		Pu			Am		
		µg	mol	%	µg	mol	%
Air	Solution non-acidifiée	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-10}$	32,2	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$4,9 \cdot 10^{-11}$	18,1
	Solution acidifiée	$8,2 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	84,1	$9,1 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	82,4
	Restant sur $\text{TiO}_2$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-10}$	15,9	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-11}$	17,6
	Total	$9,7 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	100	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-10}$	100
Argon	Soluble	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$	11,4	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$4,4 \cdot 10^{-12}$	0,5
	Colloïdes	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-10}$	5,1	$4,9 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	12,4
	Precipité/sorbé sur le réacteur $\text{TiO}_2$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	83,5	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$8,2 \cdot 10^{-10}$	87,1
	Total	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	100	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-10}$	100

### 2.2.1.1. Comportement du peroxyde d'hydrogène et mesure du potentiel redox

La concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  augmente linéairement ( $R^2 = 0,99$ ) dans l'expérience sous argon avec une vitesse de production apparente d'environ  $4 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$  (Figure V-1a). En considérant le volume de solution de 150 mL et la surface géométrique des pastilles de  $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$  (calcul au paragraphe II.5.3.1), la vitesse de production apparente de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (qui ne prend pas en compte l'hétérogénéité du MOx) devient  $2 \cdot 10^{-11} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . Dans l'expérience sous air, la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  présente un petit pic initial, puis augmente de façon similaire au cas sous argon (en tenant compte des incertitudes de mesure).

Les valeurs de potentiel redox Eh sont autour de 0,300 V/ESH (pH  $8,5 \pm 0,5$ ) et 0,350 V/ESH (pH  $9,4 \pm 0,5$ ) pour les expériences sous air et sous argon respectivement. Les valeurs les plus élevées seraient attendues dans l'expérience sous air plutôt que sous argon. Cependant, Eh présente de larges incertitudes de mesure dues à l'absence d'un couple redox rapide tamponnant le potentiel dans ces expériences. La différence entre les deux expériences ne semble donc pas significative. De plus, des valeurs de Eh plus élevées seraient attendues en raison de la production sous radiolyse du puissant oxydant  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mais leur mesure est effectuée dans la solution homogène et les valeurs pourraient être localement différentes à proximité de la surface du MOx à cause de la production des espèces radiolytiques.

### 2.2.1.2. Comportement de l'uranium

Que ce soit sous air ou sous argon, les concentrations en uranium augmentent linéairement (Figure V-1b) à une vitesse qui se situe autour de  $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$  et  $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$  respectivement pour les expériences sous air et sous argon. Le bilan de matière en fin d'expérience (Tableau V-1) montre que la majorité de l'uranium se trouve en solution dans les deux expériences (>90 and 99 % respectivement sous air et sous argon). L'expérience sous argon révèle que l'uranium non-soluble est sorbé ou précipité sur  $\text{TiO}_2$  et non sous forme de colloïdes. L'absence de colloïdes est également montrée par les concentrations en U identiques (en tenant compte des incertitudes de mesure) dans les échantillons brut, filtré et ultra-filtré du dernier prélèvement de l'expérience sous argon (Figure V-1b).

Le diagramme de solubilité de l'uranium (Figure V-2a) indique que les concentrations expérimentales sont loin de la limite de solubilité de l'uranium vis-à-vis de la schoepite (hydroxyde de U(VI)), et que l'uranium devrait être majoritairement sous la forme du complexe carbonaté d'uranyle  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ . Cela signifie que l'uranium ne devrait pas précipiter dans les conditions des expériences. Ceci est cohérent avec l'augmentation linéaire des concentrations en uranium et avec les bilans de matière en fin d'expériences (Tableau V-1), ce qui indique que la dissolution oxydante a lieu et que la forte complexation des ions uranyles par les carbonates empêche la

précipitation d'une phase secondaire à base de U(VI). Il est donc raisonnable de quantifier l'ampleur de la dissolution oxydante sous radiolyse alpha à partir de la concentration en U dans cette configuration expérimentale.

#### 2.2.1.3. Comportement du plutonium

Dans l'expérience menée sous air, la concentration en Pu augmente lentement pour atteindre une valeur d'environ  $1 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$  après 150 jours (Figure V-1c). Au contraire, dans l'expérience sous argon, la concentration en Pu semble se stabiliser autour de  $1\text{-}2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ . Cependant, en tenant compte du fait que les incertitudes de mesure sont importantes en raison de la très faible activité des prélèvements de solution, il n'y a pas de différence nette des relâchements en Pu entre les deux expériences.

Les concentrations en Pu dans les échantillons brut, filtré et ultra-filtré à 363 jours dans l'expérience sous argon sont identiques en prenant en compte les incertitudes de mesure, ce qui indique l'absence de colloïdes. Une tendance similaire est indiquée par le bilan de matière en fin d'expérience (Tableau V-1). La majorité du plutonium est sorbée ou précipitée sur le réacteur en  $\text{TiO}_2$  tandis qu'une part plus faible se trouve en solution.

Le diagramme de solubilité du plutonium (Figure V-2b) indique que les concentrations expérimentales en Pu se trouvent entre les limites de solubilité de  $\text{PuO}_2(\text{coll,hyd})$  (limite supérieure) et  $\text{PuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  (limite inférieure). La gamme de concentrations entre une forme colloïdale et un oxyde de Pu(IV) amorphe hydraté est en accord avec les données de la littérature sur la solubilité du plutonium [85]. La sorption de Pu sur  $\text{TiO}_2$  est également possible : Olsson et al. [163, 164] ont montré que Pu (III, IV et VI) peut être fortement adsorbé sur des poudres de  $\text{TiO}_2$ . Les résultats expérimentaux ne permettent pas de déterminer si Pu est sorbé ou s'il a précipité en  $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  sur le réacteur. Dans la solution, le diagramme de solubilité indique que le plutonium est majoritairement sous la forme d'un complexe ternaire hydroxy-carbonaté de Pu(IV) ( $\text{Pu}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ ).

#### 2.2.1.4. Comportement de l'américium

Dans les deux expériences (air et argon), les concentrations en Am ne présentent pas une tendance nette (Figure V-1d). Dans l'expérience sous air, elles semblent augmenter au début, puis s'abaisser à  $10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ , et finalement augmenter à nouveau. Le bilan de matière (Tableau V-1) montre que la majorité de l'américium est soit sous forme colloïdale soit sorbé/précipité sur les parois du réacteur en titane. Dans l'expérience sous argon, après un pic initial, les concentrations en Am semblent fluctuer autour de  $4\text{-}6 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ . Comme pour le plutonium, le bilan de matière (Tableau V-1) révèle que Am est majoritairement sorbé ou précipité sur le réacteur en  $\text{TiO}_2$ .

Le diagramme de solubilité de l'américium (Figure V-2c) indique que les concentrations expérimentales en Am sont comprises entre les limites de solubilité des phases cristallisée (limite inférieure) et amorphe (limite supérieure) de  $\text{Am}(\text{CO}_3)(\text{OH})$ . La phase amorphe de l'hydroxy-carbonate de Am(III) ne devrait donc pas précipiter, tandis qu'une précipitation de phase cristalline semble plutôt inattendue dans les conditions de l'expérience. Cependant, le diagramme de solubilité ne tient pas compte des phénomènes de sorption. La sorption de Am sur  $\text{TiO}_2$  a été récemment étudiée par Gracheva et al. [165] et semble plus probable qu'une précipitation pour expliquer la présence de Am majoritairement sur  $\text{TiO}_2$ . Quelques colloïdes (9%) ont également été mis en évidence par le bilan de matière en fin d'expérience sous argon (Tableau V-1). Ceci est en accord avec la légère baisse de concentration en Am après filtration et ultra-filtration à la fin de l'expérience sous argon (Figure V-2c). Selon le diagramme de solubilité la très faible part de Am soluble pourrait être sous la forme du complexe binaire carbonaté  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ .

L'américium ainsi que le plutonium étant majoritairement sorbés ou précipités sur le réacteur en titane, ils ne peuvent pas être utilisés comme traceurs de l'altération, ni pour chercher à déterminer l'origine des relâchements entre la matrice  $\text{UO}_2$  et les amas enrichis en Pu.

## **2.2.2. Estimation de la dissolution oxydante et de la décomposition catalytique**

### **2.2.2.1. Calcul de la production de $\text{H}_2\text{O}_2$ par radiolyse alpha**

La production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  générée par la radiolyse alpha de l'eau à la surface d'un échantillon irradiant peut être estimée par le calcul en connaissant le débit de dose cet échantillon. Le MOx 7% présente un débit de dose alpha dans l'eau de  $5640 \text{ Gy.h}^{-1}$  (d'après la méthode de Sunder [166] pour une activité alpha moyenne de  $1,3 \cdot 10^9 \text{ Bq.g}_{\text{MOx}}^{-1}$  (Tableau II-4)). Les activités beta/gamma sont négligées car elles sont plus faibles de trois ordres de grandeur. La production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  devrait dépendre de la nature de l'atmosphère gazeuse pour les activités beta/gamma. Des calculs de radiolyse Chemsimul indiquent que la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  diminue fortement de  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  sous air à  $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  sous argon en présence d'irradiation gamma et que des états stationnaires sont rapidement atteints. Dans nos expériences, le contraire est observé (pas de différence entre air et argon, augmentation continue de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ce qui confirme que l'irradiation alpha est dominante. La production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par la radiolyse alpha associée au débit de dose peut alors être calculée. La méthode de calcul a été détaillée précédemment (paragraphe III.3.2.1.2) pour les pastilles de  $\text{UO}_2$  dopé Pu et est appliquée ici pour le cas du MOx 7%. En considérant que la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est localisée dans une couche d'eau de  $40 \mu\text{m}$  d'épaisseur autour des pastilles de MOx 7% correspondant au parcours moyen des particules alpha dans l'eau (5 MeV), et que le rendement primaire alpha est de 0,98 molécule/100 eV, la vitesse de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  calculée devient  $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$  c'est-à-dire  $6 \cdot 10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

L'hétérogénéité du MOx MIMAS devrait induire une modification locale de la vitesse de production de  $H_2O_2$  (d'un facteur 10 entre les grains de  $UO_2$  et les amas enrichis en Pu), mais la quantité totale de  $H_2O_2$  produit calculée sur la base des rendements primaires de radiolyse et de l'activité moyenne ne devrait pas être significativement différente.

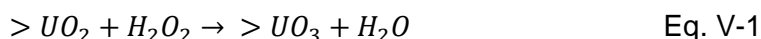
La production de  $H_2O_2$  ainsi calculée ( $6.10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) est plus de deux ordres de grandeur ( $\times 300$ ) supérieure à la vitesse d'apparition de  $H_2O_2$  basée sur les concentrations mesurées dans la solution homogène ( $2.10^{-11} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ). Cette différence est due à la décomposition catalytique de  $H_2O_2$  dans le système ainsi qu'à la consommation de  $H_2O_2$  pour la dissolution oxydante du MOx [113] [167] [102].

#### 2.2.2.2. Calcul de la consommation de $H_2O_2$ par la dissolution oxydante et la décomposition catalytique

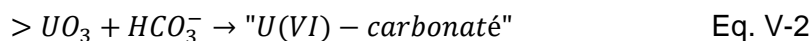
Etant donné que la quasi-totalité de l'uranium relâché est dissout en solution, l'uranium peut être considéré comme un traceur de l'altération et ainsi servir à calculer la consommation de  $H_2O_2$  par la dissolution oxydante.

Concernant la consommation de  $H_2O_2$ , on peut penser que cette molécule produite par radiolyse alpha de l'eau est la principale espèce responsable de la dissolution oxydante du MOx 7%. En effet, les concentrations en oxygène dissous à l'équilibre avec les phases gazeuses des deux expériences sont différentes ( $2,5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  sous air contre  $10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$  sous argon) tandis que les relâchements d'uranium sont identiques et élevés. De plus, des travaux ont montré que sous radiolyse alpha, la molécule  $H_2O_2$  est l'espèce radiolytique oxydante la plus importante vis-à-vis de la dissolution oxydante de  $UO_2$  [7]. En considérant les réactions suivantes [168], une molécule de  $H_2O_2$  est consommée pour produire une espèce à base de U(VI) :

- oxydation de la surface par le peroxyde d'hydrogène :



- coordination de surface de U(VI) par  $HCO_3^-$  et détachement rapide du complexe carbonaté de U(VI) :



La consommation d'uranium de  $3.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$  représente donc seulement ~30 % de la consommation du peroxyde d'hydrogène (environ  $1,1.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$ ). La décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène apparaît donc comme le mécanisme prépondérant expliquant la consommation de  $H_2O_2$  dans le système malgré la forte dissolution oxydante du MOx 7%. Le rendement de la dissolution, c'est-à-dire le pourcentage de U(VI) en solution par rapport à la consommation de  $H_2O_2$ , est assez élevé mais ce n'est pas surprenant en l'absence de produits de fission. Pour le combustible irradié, ce rendement devrait être plus faible comme l'ont

montré des études menées sur  $\text{UO}_2$  (pur ou dopé comme le SIMFUEL,  $\text{UO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ , etc.) car la réactivité redox du matériau est le paramètre déterminant [167].

### 2.2.3. Caractérisations des surfaces et discussion

Le suivi des concentrations en actinides ne permettant pas de déterminer l'origine des relâchements (matrice  $\text{UO}_2$  ou amas enrichis en Pu), il était essentiel de caractériser la surface des pastilles de MOx 7% après altération.

#### 2.2.3.1. Etat de la surface des pastilles de MOx 7% après lixiviation en eau carbonatée

Les caractérisations des surfaces après lixiviation en eau carbonatée ont été réalisées sur une pastille de MOx 7% issue de l'expérience sous air. Étant donné les résultats des analyses de solutions très similaires pour les pastilles de MOx 7% lixiviées sous air ou sous argon, des comportements semblables des surfaces des pastilles sont supposés. Des caractérisations MEB ont préalablement été effectuées sur une pastille de MOx 7% après recuit et sans altération afin de disposer d'un état initial pour comparaison avant/après lixiviation.

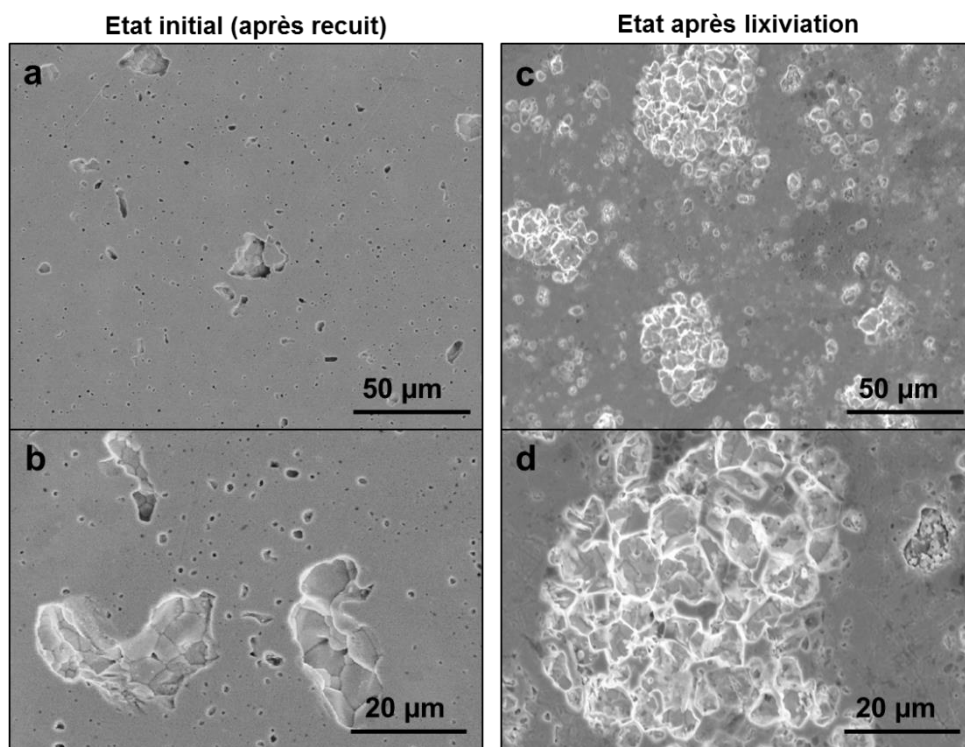


Figure V-4 : Micrographies MEB d'une pastille de MOx MIMAS 7% non irradiée : a-b) après recuit, et c-d) après lixiviation en eau carbonatée.

Les micrographies obtenues sur les pastilles de MOx 7% avant et après lixiviation sont présentées sur la Figure V-4. La surface d'une pastille après recuit est assez



homogène avec quelques cavités laissant apparaître les grains et les joints de grains. En revanche, après lixiviation, la surface de la pastille est plus irrégulière et des zones semblent préférentiellement corrodées révélant davantage les joints de grains. Le MOx MIMAS ayant une composition hétérogène, il est possible que la corrosion préférentielle de certaines zones ait un lien avec ces hétérogénéités. Pour déterminer si tel est le cas, des analyses à la microsonde électronique ont été réalisées.

#### 2.2.3.2. Corrosion préférentielle et hétérogénéité du MOx

Des analyses élémentaires de la surface ont été réalisées par microsonde électronique. L'objectif est d'identifier s'il existe une corrélation entre les zones préférentiellement corrodées observées au MEB et la composition hétérogène du MOx MIMAS. Les cartographies U-Pu-O et l'image en mode électrons secondaires associée de deux zones d'une pastille de MOx 7% lixiviée en eau carbonatée sous air sont présentées sur la Figure V-5.

Les zones corrodées observées au MEB sont également bien visibles sur l'image en électrons secondaires (SE) de la microsonde. Ces zones corrodées correspondent aux grains présentant une très faible teneur en Pu. Au contraire, les zones à forte teneur en Pu sont peu affectées par la dissolution. Les zones à faible teneur en Pu, c'est-à-dire la matrice  $\text{UO}_2$ , sont donc préférentiellement corrodées, tandis que les amas riches en Pu semblent moins sensibles à la dissolution. Ceci est cohérent avec la plus grande affinité des ions carbonates vis-à-vis de l'uranium que du plutonium, mais surtout à une bien meilleure résistance à l'oxydation des agrégats enrichis en plutonium.

Notons que les analyses de l'oxygène présentent une baisse quand la teneur en Pu augmente. L'analyse de l'uranium semble montrer la topologie de la surface plutôt qu'une réelle variation de quantité.

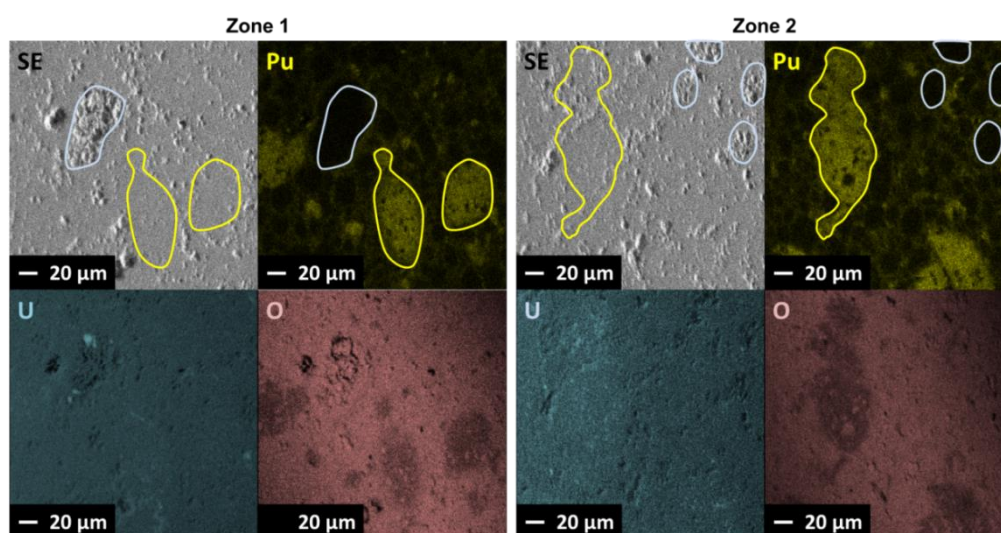


Figure V-5 : Cartographies U-Pu-O à la microsonde électronique de deux zones d'une pastille de MOx 7% altérée en eau carbonatée sous atmosphère air (SE : électrons secondaires).



### 2.2.3.3. Etat d'oxydation des différentes zones du MOx MIMAS après lixiviation

La spectroscopie Raman a finalement été mise en œuvre pour déterminer la présence éventuelle de phases oxydées dans les différentes zones du MOx 7% en tenant compte de son hétérogénéité (matrice  $\text{UO}_2$  et amas riches en Pu). L'objectif est de repérer une potentielle évolution de la surface des différentes zones après lixiviation en eau carbonatée à l'échelle du  $\mu\text{m}^3$ .

Une étude a montré que la position de la bande Raman T2g d'une solution solide  $(\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x)\text{O}_2$  se décale vers des valeurs de déplacement Raman plus importantes lorsque la teneur en Pu augmente [169]. Les auteurs ont indiqué une position de la T2g à  $445\text{ cm}^{-1}$  ( $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ ) pour  $\text{UO}_2$  contre  $457\text{ cm}^{-1}$  pour un MOx « Gigondas » qui est une solution solide  $(\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x)\text{O}_2$  à 25 %mass. de Pu. Ceci est lié à la force de liaison O-M qui se renforce quand la teneur en Pu augmente en accord avec la longueur de liaison O-Pu plus courte que O-U dans la structure fluorite.

Les amas de plutonium du MOx MIMAS utilisé dans cette thèse peuvent être assimilés à une solution solide  $(\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x)\text{O}_2$  à 20 %mass. de Pu. Les compositions des MOx « Gigondas » et des amas de Pu des MOx MIMAS de cette étude étant très proches, les spectres Raman de ces deux phases devraient être très similaires.

Il est admis de classer les spectres Raman en deux principales catégories : selon la position de la bande T2g à  $445\pm 2\text{ cm}^{-1}$  ou à  $455\pm 2\text{ cm}^{-1}$  les spectres peuvent être attribués respectivement à la matrice  $\text{UO}_2$  ou aux amas enrichis en Pu. Cependant, ceci n'est pas suffisant pour distinguer les amas enrichis en Pu car le spectre de la phase  $\text{U}_4\text{O}_9$  présente aussi une T2g à  $455\text{ cm}^{-1}$  [170]. Néanmoins, le spectre Raman de  $\text{U}_4\text{O}_9$  possède également deux pics supplémentaires à  $160$  et  $270\text{ cm}^{-1}$  [170], ce qui permet de le différencier des amas enrichis en Pu. La zone d'enrobage ayant une composition intermédiaire en plutonium (7,3 % de Pu) est quant à elle repérable par la position de la bande T2g autour de  $448\pm 1\text{ cm}^{-1}$ . Cependant, la faible épaisseur de cette zone et la disparité des spectres obtenus ne permettent pas de mettre clairement en évidence d'éventuels changements après lixiviation.

A partir de ce raisonnement, les spectres obtenus sur une pastille de MOx 7% après lixiviation en eau carbonatée sous air ont été comparés aux spectres d'une pastille recuite et non altérée (référence), à la fois pour la matrice  $\text{UO}_2$  (Figure V-6a) et pour les amas de Pu (Figure V-6b).

Les spectres Raman de la matrice  $\text{UO}_2$  sont identiques avant et après lixiviation dans la plupart des cas (environ 2/3 sur 40 grains de  $\text{UO}_2$  sondés) (Figure V-6a). Ils présentent quatre pics à  $444$ ,  $571$ ,  $\sim 620$  et  $1150\text{ cm}^{-1}$ , indiquant une phase très proche de  $\text{UO}_2$  stœchiométrique [169]. Ceci signifie que la couche oxydée  $\text{UO}_{2+x}$  formée par oxydation radiolytique est rapidement évacuée de la surface pendant la lixiviation en eau carbonatée. Cette hypothèse est cohérente avec le mécanisme de dissolution oxydante de  $\text{UO}_2$  en eau carbonatée proposé par Casas et al. [168]. Dans ce mécanisme, l'uranium oxydé forme des complexes de surfaces avec  $\text{HCO}_3^-$ , puis

les complexes sont rapidement détachés révélant ainsi en permanence un nouvel  $\text{UO}_2$  « frais ». Ceci explique pourquoi des spectres Raman de  $\text{UO}_2$  stœchiométrique ont été obtenus sur la zone « matrice  $\text{UO}_2$  » de la pastille de MOx 7% lixiviée en eau carbonatée. Cependant, des spectres Raman de la phase  $\text{U}_4\text{O}_9$  ont également été détectés (environ 1/3 sur 40 grains de  $\text{UO}_2$  sondés) sur la surface de l'échantillon (Figure V-6a). Malgré les fortes teneurs en carbonates, la dissolution oxydante a pu également produire une phase intermédiaire à base de U(V) comme  $\text{U}_4\text{O}_9$ . Ceci indique un mécanisme de dissolution plus complexe que celui proposé par Casas et al. et rejoint les remarques d'Ulrich et al. [171] dans ses travaux sur des particules d'uraninite altérées en présence de carbonates.

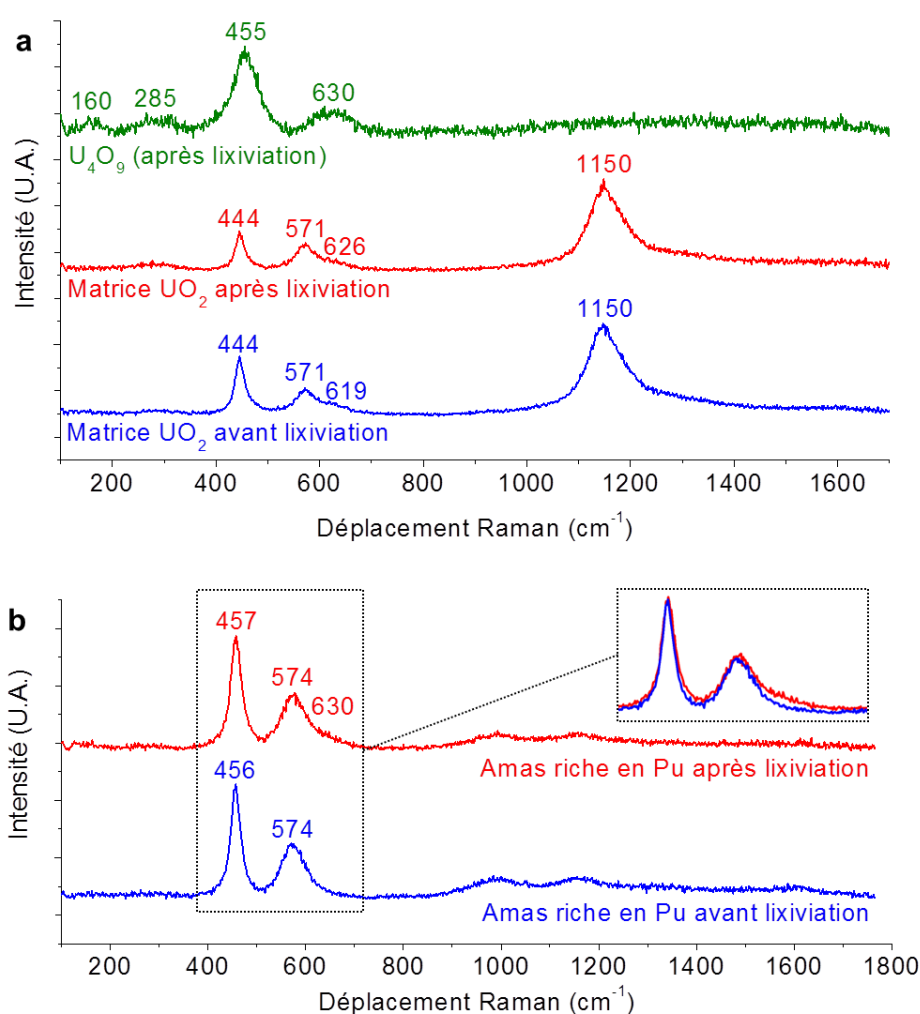


Figure V-6 : Spectres Raman obtenus avant et après altération du MOx 7% en eau carbonatée sur a) la matrice  $\text{UO}_2$ , b) les amas enrichis en plutonium.

Les spectres Raman obtenus sur les amas enrichis en Pu sont légèrement différents avant et après lixiviation en eau carbonatée (Figure V-6b). Avant lixiviation, le spectre présente une bande 1LO nette à  $574\text{ cm}^{-1}$ . Après lixiviation, ce pic s'étale un peu vers la droite indiquant qu'un pic autour de  $630\text{ cm}^{-1}$  se développe. Les intensités relatives des pics à  $575\text{ cm}^{-1}$  et  $630\text{ cm}^{-1}$  ont été associées à une évolution de la stœchiométrie de la matrice fluorine de  $\text{UO}_2$  [172]. Pour des déviations de la stœchiométrie significatives (c'est-à-dire  $\text{UO}_{2+x}$  avec  $x > 0,13$ ), l'intensité du pic à  $575\text{ cm}^{-1}$  (bande 1LO) diminue, tandis que celle du pic à  $630\text{ cm}^{-1}$  augmente et dépasse celle de la bande 1LO. Les amas enrichis en plutonium du MOx MIMAS 7% consistent en une solution solide  $(\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x)\text{O}_2$  auxquels un raisonnement similaire peut être appliqué. Les spectres obtenus indiquent donc que les amas enrichis en Pu ont été légèrement oxydés en  $\text{MO}_{2+x}$  pendant la lixiviation en eau carbonatée, mais n'ont pas été significativement dissous d'après les analyses en microsonde.

#### **2.2.4. Vitesses de dissolution et dépendance avec l'activité alpha**

Les données expérimentales révèlent le caractère hétérogène de la dissolution. Il est cependant tentant de calculer une vitesse de dissolution apparente sur la base d'une surface géométrique et en considérant l'uranium comme traceur de l'altération. En prenant en compte le volume de solution de 150 mL et une surface géométrique du MOx de  $3,2\text{ cm}^2$  (section II.5.3.1), les vitesses de dissolution apparente calculées du MOx 7% en eau carbonatée sont de  $9,6 \cdot 10^{-10}\text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et  $1,2 \cdot 10^{-9}\text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  (soit environ  $25\text{ mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) pour les expériences sous air et sous argon respectivement. Ces vitesses de dissolution sont assez élevées et plus importantes d'un facteur 5 à 25 que les vitesses de dissolution typiques publiées dans la littérature [173] [11] [9] obtenues en conditions oxydantes pour  $\text{UO}_2$  non irradié ou irradié ( $4 \cdot 10^{-11}\text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  à  $2 \cdot 10^{-10}\text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  soit 1 à  $5\text{ mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ). Ceci peut être en partie dû au champ d'irradiation alpha élevé, mais ces vitesses sont simplement indicatives car elles ne prennent pas en compte les différences de réactivité entre la matrice  $\text{UO}_2$  et les amas enrichis en Pu (surestimation de la surface réactive) et l'ouverture des joints de grains au cours de l'altération (sous-estimation de la surface réactive).

#### **2.2.5. Conclusion**

Les expériences de lixiviation de MOx 7% en eau carbonatée sous air et sous argon ont permis de caractériser sa dissolution oxydante sous radiolyse alpha et l'effet de sa microstructure hétérogène sur l'altération.

Que ce soit sous air ou sous argon, l'ampleur de la dissolution oxydante du MOx 7% en eau carbonatée est la même indiquant un contrôle cinétique lié à l'activité alpha du matériau. L'uranium relâché est majoritairement présent en solution grâce à la formation de forts complexes carbonatés d'uranyle. En revanche, le plutonium et l'américium ont tendance à se sorber ou précipiter sur les parois du réacteur en  $\text{TiO}_2$  et ne peuvent donc pas être utilisés comme traceurs de l'altération. Une fraction intermédiaire de Am (12 %) était aussi présente sous forme colloïdale. La

consommation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans le système est due à 30 % à la dissolution oxydante du MOx 7% et à 70 % à la décomposition catalytique de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à la surface de l'oxyde.

Les caractérisations de surface au MEB et à la microsonde ont mis en évidence que la matrice  $\text{UO}_2$  se dissout préférentiellement aux amas enrichis en plutonium. La spectrométrie Raman a révélé que ces amas de Pu s'oxydaient néanmoins légèrement. Contrairement aux amas enrichis en Pu, les grains de  $\text{UO}_2$  sont beaucoup plus sensibles à l'oxydation mais la présence de carbonates en solution n'a pas permis d'observer une couche oxydée par spectroscopie Raman à l'exception de quelques zones présentant un spectre de type  $\text{U}_4\text{O}_9$ .

## 2.3. Altération du MOx 7% en eau synthétique du COx

Une expérience de lixiviation de MOx 7% en eau synthétique du COx a été réalisée durant cette thèse (expérience notée MOx7-COx). Les résultats des pré-lixiviations en eau carbonatée indiquaient un état de surface initial des pastilles de MOx 7% non oxydé. Les résultats de concentration en uranium au cours de la lixiviation, puis le bilan en uranium relâché sont présentés et complétés par les caractérisations de surface. Ces résultats sont ensuite discutés et comparés avec le lot UO<sub>2</sub> 50 ans altéré dans les mêmes conditions (chapitre IV).

### 2.3.1. Concentration en uranium en solution

La Figure V-7 présente l'évolution de la concentration en uranium en solution lors de l'altération du MOx 7% en eau synthétique du COx. La concentration en uranium en solution augmente au cours du temps et atteint environ 17  $\mu\text{g.L}^{-1}$  au bout de 222 jours (valeur de fin d'expérience). La valeur de concentration dans le prélèvement ultra-filtré de fin d'expérience est de 15  $\mu\text{g.L}^{-1}$  ce qui indique la présence de peu de colloïdes. Ceci indique d'une part la présence de U(VI) en solution et d'autre part que la dissolution oxydante du MOx 7% a lieu.

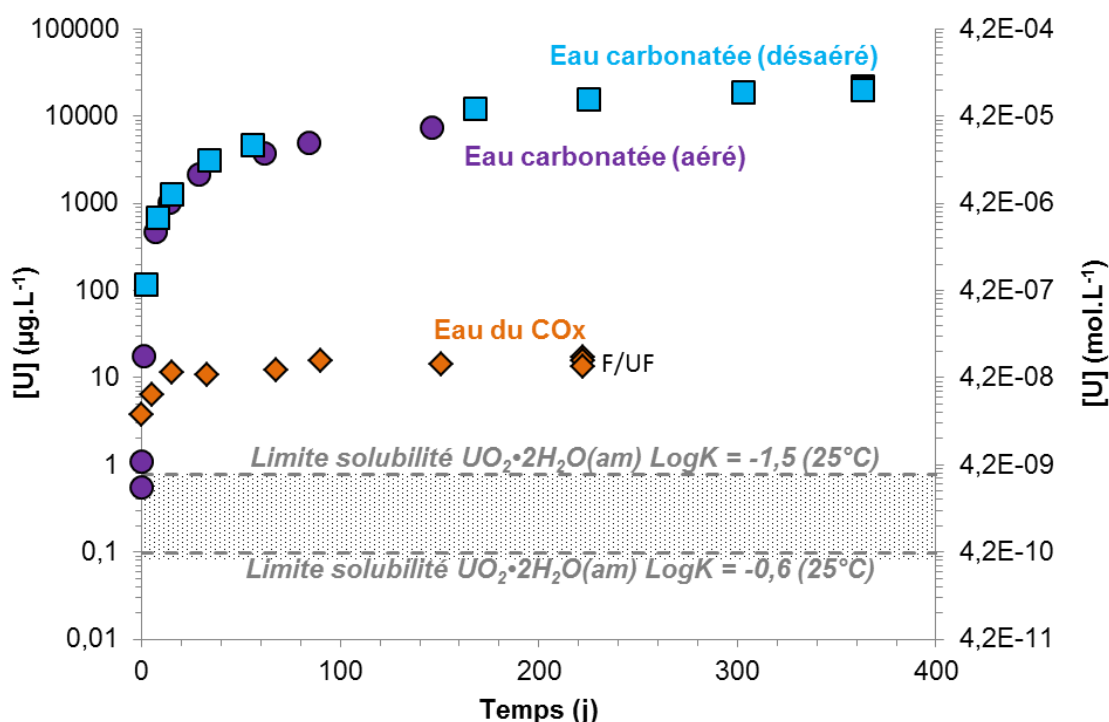


Figure V-7 : Concentrations en uranium en solution lors de la lixiviation de MOx 7% en eau synthétique du COx. Les données de l'altération de MOx 7% en eau carbonatée présentées précédemment sont également reportées sur le graphique. Les solubilités de UO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(am) calculées pour deux LogK différents avec le logiciel Chess et la base de données ThermoChimie sont reportées sur le graphique. La zone grisée correspond à la gamme d'incertitudes basse des valeurs de solubilité donnée par Neck & Kim [77]. F : filtré ; UF : ultra-filtré.

Les concentrations en uranium en solution lors de l'altération de MOx 7% en eau carbonatée (résultats détaillés précédemment dans ce chapitre) sont également reportées sur le graphique (Figure V-7). Pour rappel, elles ne cessaient d'augmenter linéairement et atteignaient  $15,5 \text{ mg.L}^{-1}$  à 225 jours (cas désaéré), soit environ 1000 fois plus qu'en eau synthétique du COx pour des échéances de temps similaires.

Il y a donc un effet de l'eau synthétique du COx qui abaisse de façon importante les concentrations en uranium en solution. Si l'on reporte ces concentrations en uranium sur un diagramme de solubilité de l'uranium dans l'eau du COx en fonction de Eh (Figure V-8), on remarque qu'elles sont proches de la limite de solubilité de la haiweeite ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Un bilan de l'uranium relâché a donc été réalisé en fin d'expérience afin de vérifier la présence de colloïdes et d'uranium sorbé ou précipité sur le matériel.

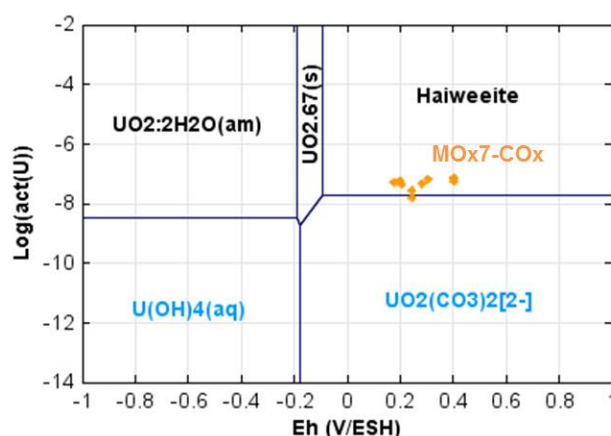


Figure V-8 : Diagramme de solubilité de l'uranium dans l'eau du COx en fonction du potentiel redox. Les données de l'expérience de lixiviation de MOx 7% en eau synthétique du COx sont également reportées sur le diagramme. Tracé avec le code CHESS et la base de données ThermoChimie.

### 2.3.2. Bilan de l'uranium relâché

Un bilan de l'uranium relâché a été réalisé en fin d'expérience grâce à l'acidification de la solution et aux rinçages acides du matériel. Le bilan permet d'établir la répartition de l'uranium entre les fractions soluble, colloïdale, et sorbée/précipitée sur le réacteur en  $\text{TiO}_2$  (Figure V-9).

La quantité d'uranium en solution est très faible ( $\sim 3 \%$ ) et l'uranium colloïdal ne représente qu'une part infime de l'uranium total ( $1,4 \%$ ). La très grande majorité ( $> 95 \%$ ) de l'uranium se trouve sur les parois du réacteur en  $\text{TiO}_2$  sous forme sorbée ou précipitée. Cependant, la quantité d'uranium sur  $\text{TiO}_2$  ( $\sim 44 \mu\text{g}$ ) paraît trop élevée pour un phénomène de sorption. En effet, Müller et al. rapportent une capacité de sorption de U(VI) par  $\text{TiO}_2$  de  $1,24 \text{ U.nm}^{-2}$  pour un  $\text{pH} > 5$  ( $\text{pH}$  et force ionique ajustés par NaOH, HCl et NaCl) [174]. En prenant en compte la surface de  $\text{TiO}_2$  au contact

de la solution de lixiviation dans nos expériences ( $\sim 138 \text{ cm}^2$ ), cela correspond à une quantité de U(VI) sorbé de l'ordre de  $6,5 \text{ } \mu\text{g}$ . De plus, la sorption de l'uranium sur  $\text{TiO}_2$  peut être réduite en présence de carbonates à cause de la formation de complexes carbonatés d'uranyle en solution [175], ou éventuellement par des effets de compétition avec d'autres espèces présentes dans l'eau du COx. Une précipitation d'une phase secondaire d'uranyle sur  $\text{TiO}_2$  semble donc plus probable. Des caractérisations de surface des réacteurs en  $\text{TiO}_2$  n'ont pu être réalisées dans cette thèse mais seraient intéressantes à développer à l'avenir.

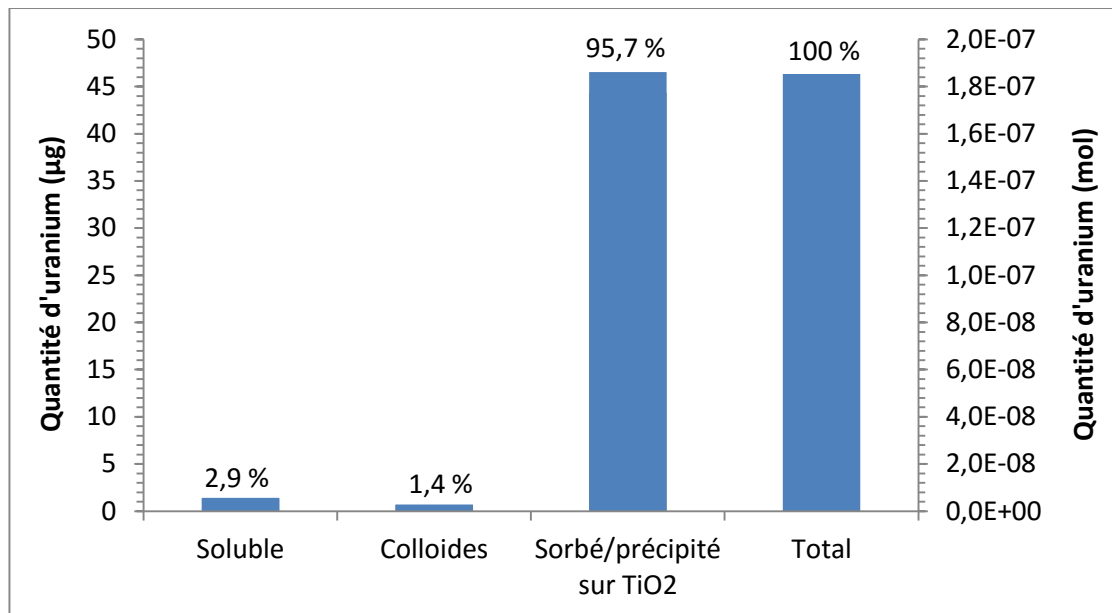


Figure V-9 : Répartition de l'uranium entre les fractions soluble, colloïdale et sorbée/précipitée en fin d'expérience lors de l'altération de MOx 7% en eau synthétique du COx.

D'autre part, même en considérant les fractions colloïdale et sorbée/précipitée sur  $\text{TiO}_2$  en plus de la fraction soluble, la quantité totale d'uranium relâché n'atteint que  $46,3 \text{ } \mu\text{g}$  après 222 jours d'altération du MOx 7% en eau du COx. Lors de la lixiviation du MOx 7% en eau carbonatée, à 225 jours la concentration en uranium en solution atteignait  $15436 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  ce qui correspond à une quantité d'uranium de  $1991 \text{ } \mu\text{g}$  (volume de lixiviat estimé à 225 j = 129 mL). Il y a donc une forte baisse des relâchements en uranium lors de l'altération du MOx 7% en eau synthétique du COx par rapport à l'eau carbonatée.

Le comportement du MOx 7% rappelle celui de  $\text{UO}_2$  50 ans pour lequel les relâchements en uranium étaient beaucoup plus faibles en eau synthétique du COx qu'en eau carbonatée (chapitre IV). Trois hypothèses avaient alors été émises :

- l'inhibition de la production radiolytique par une ou plusieurs espèces présentes dans l'eau du COx : cette hypothèse a déjà été traitée et écartée, et malgré l'augmentation du débit de dose une différence n'est pas attendue pour le MOx 7% ;
- la précipitation d'une phase secondaire d'uranyle de type haiweeite ;



- une inhibition de la dissolution oxydante par sorption sur la surface du MOx 7% d'une ou plusieurs espèces présentes dans l'eau du COx.

Les deux dernières hypothèses vont être étudiées dans le cas du MOx 7% à l'aide des caractérisations de surface d'une des pastilles de MOx 7% altéré en eau synthétique du COx.

### 2.3.3. Caractérisations de la surface du MOx 7% après altération

Une pastille de MOx 7% après lixiviation en eau synthétique du COx a été observée au MEB (Figure V-10). Très peu de précipités sont présents sur la surface de la pastille. Il s'agit essentiellement de particules de taille nano ou micrométrique éparpillées sur la surface de la pastille (Figure V-10). Certaines forment des petites billes de quelques centaines de nanomètres à quelques microns de diamètre (Figure V-10d) rappelant les nano-billes de silice amorphe observées sur UO<sub>2</sub> 50 ans altéré en eau synthétique du COx (chapitre IV).

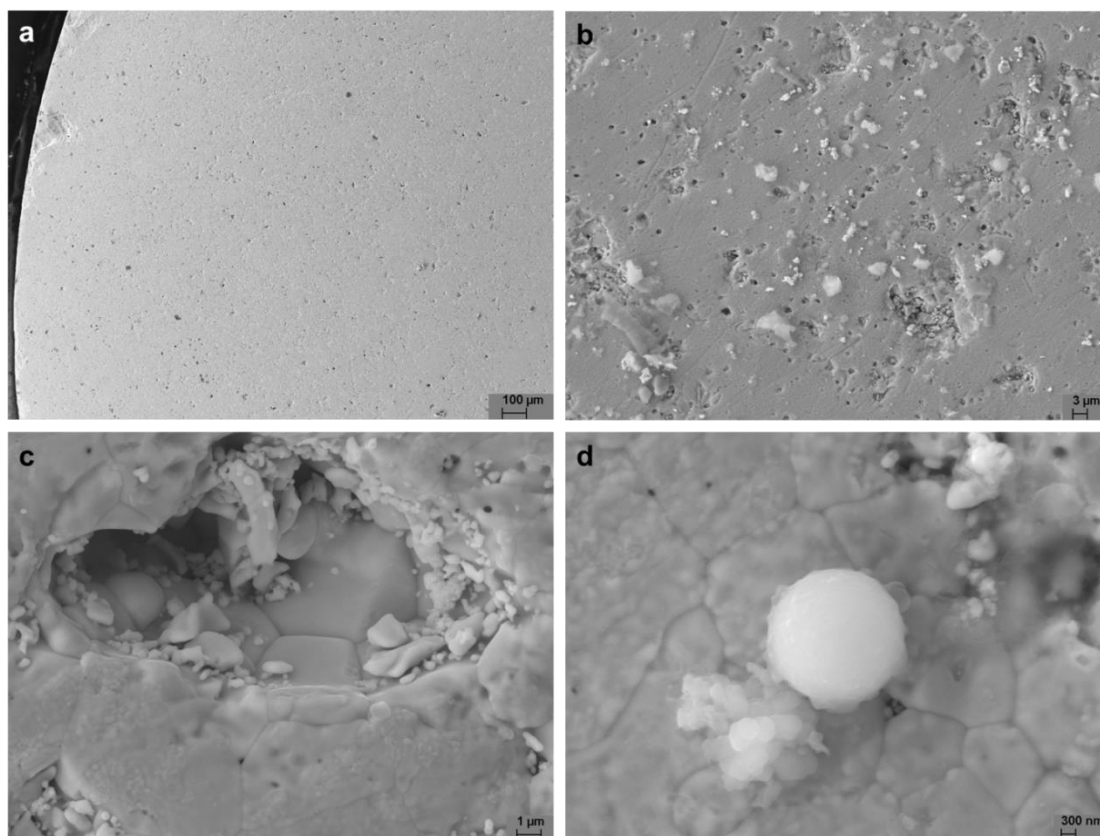


Figure V-10 : Micrographies MEB de la surface d'une pastille de MOx 7% altérée en eau synthétique du COx à une grandissement de plus en plus élevé.

La présence de silicium a été détectée sur la surface de la pastille, en particulier lors de l'analyse des billes de quelques µm de diamètre (Figure V-11) confirmant la ressemblance avec les nano-billes de silice amorphe déjà repérées lors de l'altération de UO<sub>2</sub> 50 ans en eau synthétique du COx (chapitre IV). Le silicium était également présent sur d'autres zones de la pastille de MOx 7% mais le signal du

tungstène (provenant d'une faible pollution lors du recuit) étant difficile à différencier de celui du silicium en EDS, des analyses en WDS ont également été réalisées (Figure V-12) : les résultats indiquent bien la présence de silicium à 70 % et de tungstène à 30 % (issu du recuit dans un four en tungstène). Le silicium semble donc bien présent sur la surface de la pastille de MOx 7% altérée en eau synthétique du COx, même s'il semble en quantité plus faible que sur la pastille de UO<sub>2</sub> 50 ans altérée dans le même milieu (chapitre IV). La disparité des mesures et le fait que le substrat soit à base de UO<sub>2</sub> ne permet pas de savoir s'il s'agit d'une phase secondaire Si-U(VI) ou de particules de silice. La précipitation de silice amorphe semble néanmoins plus probable de par la ressemblance avec le lot UO<sub>2</sub> 50 ans altéré en eau du COx ayant mené à cette conclusion.

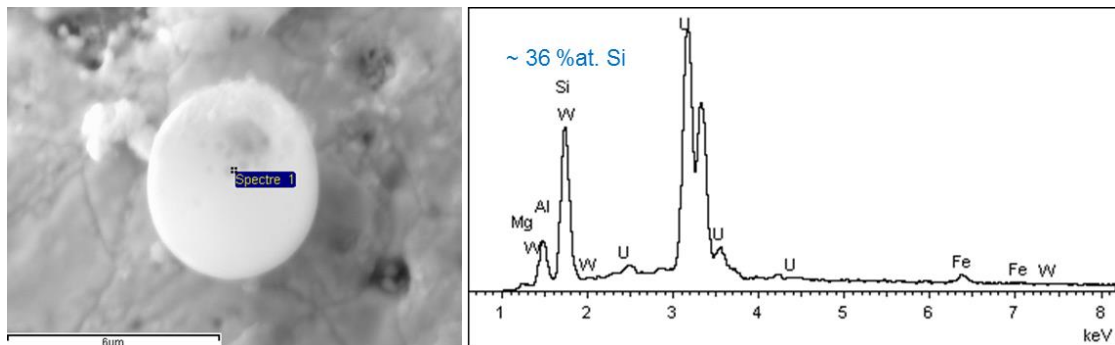


Figure V-11 : Analyse EDS d'un précipité en forme de bille de quelques  $\mu\text{m}$  de diamètre sur la surface d'une pastille de MOx 7% altérée en eau synthétique du COx.

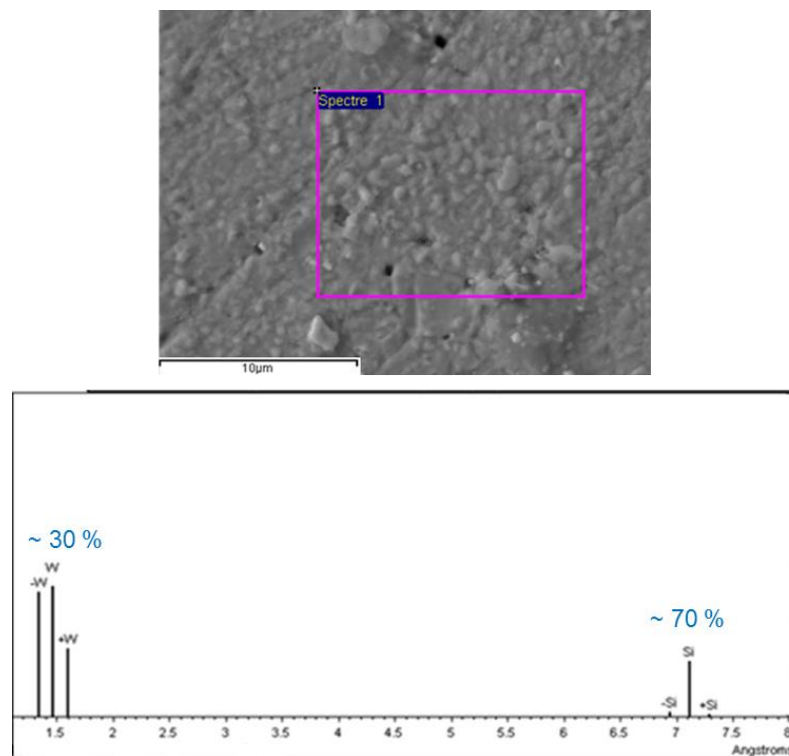


Figure V-12 : Analyse WDS réalisée sur la surface d'une pastille de MOx 7% altérée en eau synthétique du COx. Les barres notées – et + correspondent au bruit de fond.

Notons que des précipités de type  $\text{CaSO}_4 (\pm \text{H}_2\text{O})$  comme le gypse ou l'anhydrite étaient aussi présents (MEB et EDS en Annexe 7), mais leur apparition serait due au séchage d'une goutte d'eau sur la surface en fin d'expérience plutôt qu'à une précipitation pendant la lixiviation car ces minéraux sont très solubles dans l'eau du COx.

#### 2.3.4. Discussion et conclusion sur l'altération du MOx 7% en eau synthétique du COx

En eau carbonatée, l'altération du MOx 7 % a conduit au relâchement de 1991  $\mu\text{g}$  d'uranium au bout de 225 jours, mais seulement 46  $\mu\text{g}$  au bout de 222 jours dans le cas de l'eau synthétique du COx. Imaginons que la différence (1945  $\mu\text{g}$  U soit  $8,2 \cdot 10^{-6}$  mol U) soit due à une précipitation de phase secondaire d'uranyle sur la surface des pastilles de MOx 7% ( $S_{\text{total}} = 3 \text{ cm}^2$ ) en eau synthétique du COx. Il est alors possible de calculer à quelle épaisseur de précipité cette quantité correspond. Les phases secondaires considérées sont les principaux minéraux à base de U, Ca et/ou Si susceptibles de se former dans nos conditions :

- la haiweeite ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ;
- la soddyite ( $(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ;
- l'uranophane ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3(\text{OH}))_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

D'après leur formule, pour tous ces minéraux 1 mol de U ne donne que 0,5 mol de minéral, ainsi la différence de  $8,2 \cdot 10^{-6}$  mol de U correspond à  $4,1 \cdot 10^{-6}$  mol de minéral. En supposant une précipitation en couche uniforme à la surface des pastilles, l'épaisseur de précipité correspondante peut donc être calculée à partir de leur masse molaire et leur densité (Tableau V-2). Dans tous les cas, si la précipitation d'une phase secondaire expliquait la différence de relâchement d'uranium entre l'eau carbonatée et l'eau du COx lors de l'altération de MOx 7%, elle aurait dû conduire à une épaisseur de précipité de quelques  $\mu\text{m}$  sur la surface des pastilles qui aurait dû être détectée au MEB.

Tableau V-2 : Calcul de l'épaisseur de précipité à base de U(VI) sur la surface des pastilles de MOx 7% altérées en eau synthétique du COx pouvant expliquer la différence de relâchement d'uranium (de  $8,2 \cdot 10^{-6}$  mol U) par rapport à l'altération en eau carbonatée. La surface totale géométrique des pastilles est de  $3,2 \text{ cm}^2$ .

Minéral	Quantité (mol)	Masse molaire ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	Quantité (g)	Densité ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	Volume ( $\text{cm}^3$ )	Epaisseur sur pastille ( $\mu\text{m}$ )
Haiweeite	$4,1 \cdot 10^{-6}$	1078,71	$4,41 \cdot 10^{-3}$	3,1	$1,42 \cdot 10^{-3}$	4,4
Soddyite	$4,1 \cdot 10^{-6}$	668,17	$2,73 \cdot 10^{-3}$	4,627	$5,90 \cdot 10^{-4}$	1,8
Uranophane	$4,1 \cdot 10^{-6}$	856,39	$3,50 \cdot 10^{-3}$	3,9	$8,97 \cdot 10^{-4}$	2,8

L'étude de l'altération de  $UO_2$  50 ans en eau synthétique du COx avait également montré que si une précipitation de phase secondaire d'uranyle, par exemple de type haiweeite, avait eu lieu elle aurait dû conduire à une couche de l'ordre du  $\mu m$  d'épaisseur détectable par les caractérisations de surface mises en œuvre. Une inhibition de l'altération était nécessaire :

- soit par la formation d'une très fine couche protectrice de précipité de quelque nm d'épaisseur (non détectable avec les techniques utilisées ici) déjà décrite dans la littérature [134],
- soit par la sorption d'un élément présent dans l'eau synthétique du COx, par exemple Ca [135] ou Si [137].

Du silicium (sans Ca) était fortement présent sur la surface des pastilles de  $UO_2$  50 ans. Les résultats avaient plutôt conclu à une inhibition de l'altération à cause de la sorption/précipitation de Si sur la surface des pastilles bloquant une étape de la dissolution oxydante de  $UO_2$ , mais la précipitation d'une phase secondaire de type haiweeite n'était cependant pas totalement exclue (possible d'après la modélisation).

Les résultats de l'étude de l'altération du MOx 7% en eau synthétique du COx sont très similaires à ceux obtenus avec  $UO_2$  50 ans. Si une précipitation d'une phase secondaire d'uranyle était responsable de la différence de concentration en uranium en solution entre l'eau carbonatée et l'eau du COx, elle aurait également dû être repérée dans le cas du MOx 7%. Comme pour  $UO_2$  50 ans, le mécanisme décrit par Santos et al. [137] dans lequel l'adsorption de silicium sur la surface de  $UO_2$  peut supprimer la réaction  $U_{1-2x}^{IV}U_{2x}^VO_{2+x} \rightarrow UO_3 \cdot yH_2O$  pour  $Eh \leq 494$  mV/ESH est possible dans cette expérience car  $Eh = 200-400$  mv/ESH. Enfin, la présence de silicium sur la surface de la pastille de MOx 7% a aussi été mise en évidence. Le même mécanisme d'inhibition par sorption/précipitation de Si que pour  $UO_2$  50 ans semble donc être une hypothèse sérieuse. La précipitation d'une phase secondaire d'uranyle n'est cependant pas exclue car de l'uranium probablement sous forme précipitée était présent sur le réacteur en  $TiO_2$ , et une fine couche de quelques nanomètres sur les pastilles de MOx 7% (pouvant inhiber la dissolution) n'aurait pas pu être repérée avec les techniques utilisées.

## 2.4. Altération du MOx 7% en eau synthétique du COx en présence de fer

Une expérience de lixiviation de MOx 7% en eau synthétique du COx et en présence d'une lame de fer a été réalisée (notée MOx7-COx-fer). La lame de fer (métal pur) a été pré-corrodée dans l'eau synthétique du COx pendant 111 jours préalablement à l'introduction des pastilles de MOx 7% dans le système. D'après les résultats des pré-lixiviations, ces pastilles possédaient un état de surface initial non oxydé.

Les résultats des analyses des solutions, puis les caractérisations des surfaces des pastilles de MOx 7% et de la lame de fer sont présentés. L'ensemble de ces résultats est finalement discuté à l'aide des résultats de la même expérience menée avec UO<sub>2</sub> 50 ans présentée au chapitre précédent.

### 2.4.1. Analyses des solutions

#### 2.4.1.1. Concentration en uranium en solution et bilan de l'uranium relâché

La Figure V-13 présente l'évolution de la concentration en uranium en solution lors de l'altération de MOx 7% en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer. Les données issues des expériences de lixiviation de MOx 7% en eau carbonatée (milieu aéré et désaéré) et en eau synthétique du COx détaillées précédemment dans ce chapitre sont également reportées sur la figure.

Dans les expériences en eau carbonatée et en eau synthétique du COx, les concentrations en uranium en solution augmentent au cours du temps indiquant la présence de U(VI) en solution et la dissolution oxydante du MOx 7%.

Au contraire, en présence de fer la concentration en uranium en solution est très faible tout le long de l'expérience. Hormis un pic initial probablement dû à une très légère couche oxydée restante sur la surface du MOx 7% (néanmoins largement évacuée par les pré-lixiviations), la concentration en uranium est inférieure ou égale à 1 µg.L<sup>-1</sup>. Elle est également très proche ou au niveau de la limite de solubilité de UO<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O(am). Ceci indique la présence de U(IV) en solution et un équilibre avec UO<sub>2</sub> amorphe hydraté. La présence de fer a donc un effet notable sur la concentration en uranium en solution : on observe le passage d'un contrôle cinétique (dissolution oxydante) en eau carbonatée et en eau du COx à un contrôle par solubilité d'une phase à base de U(IV) en présence de fer. La même observation avait été faite dans le cas de UO<sub>2</sub> 50 ans altéré en eau du COx en présence de fer. Deux mécanismes pouvaient alors expliquer les faibles concentrations en uranium en solution en équilibre avec une phase à base de U(IV) :

- la dissolution oxydante du MOx 7% suivie de la réduction/précipitation de U(VI) en U(IV),
- ou l'absence de dissolution oxydante.

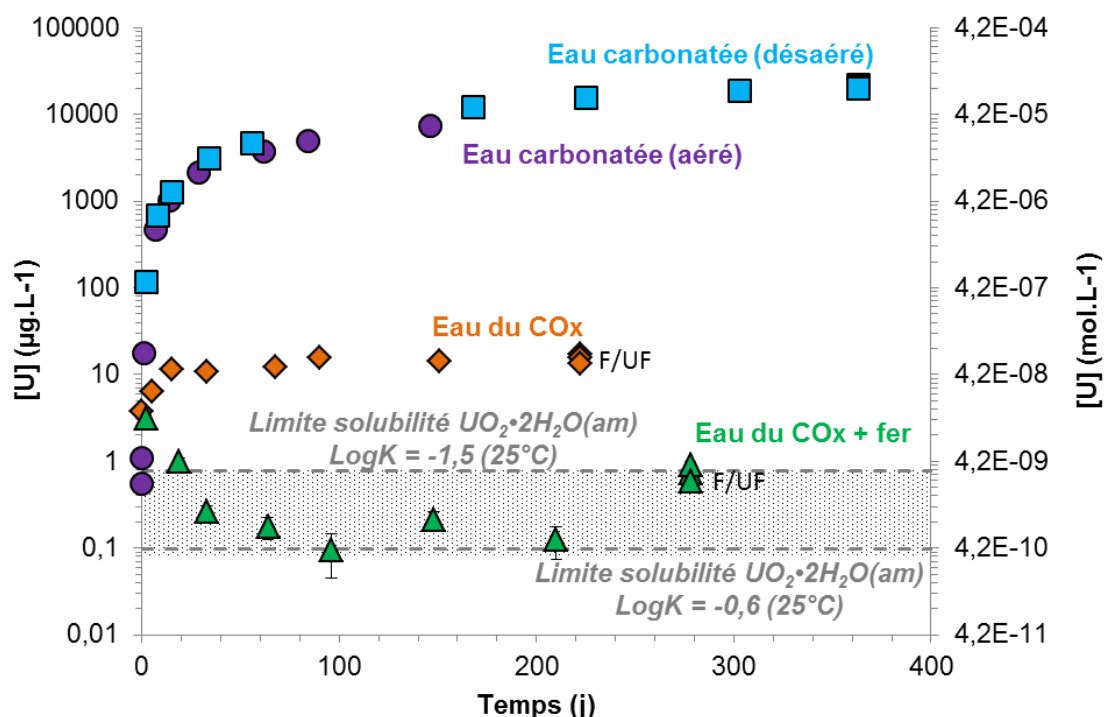


Figure V-13 : Concentrations en uranium en solution lors de l'altération de MOx 7% en eau synthétique du COx en présence de fer. Les solubilités de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  calculées pour deux  $\text{LogK}$  différents avec le logiciel Chess et la base de données ThermoChimie sont reportées sur le graphique. La zone grisée correspond à la gamme d'incertitudes basse des valeurs de solubilité donnée par Neck & Kim [77]. F : filtré, UF : ultra-filtré.

Afin de statuer entre les deux mécanismes, le relâchement total en uranium doit être estimé. Un bilan final de l'uranium relâché pendant l'expérience a donc été effectué à partir de l'acidification de la solution et des rinçes acides du réacteur en titane. La Figure V-14 présente les quantités d'uranium dans les fractions soluble, colloïdale, sorbée/précipitée sur  $\text{TiO}_2$  et sur la lame de fer.

Les fractions soluble et colloïdale sont extrêmement faibles puisqu'elles représentent respectivement seulement 0,9 et 1,6 % de l'uranium total relâché. Un peu plus d'uranium est présent sur la lame de fer, mais sa quantité est également très faible ( $\sim 0,4 \mu\text{g}$ ) et il ne représente que 5% de l'uranium total. La majorité de l'uranium ( $\sim 93\%$ ) est en réalité sorbée ou précipitée sur les parois du réacteur en  $\text{TiO}_2$ . La quantité de  $7,34 \mu\text{g}$  d'uranium correspondante est cohérente avec la capacité de sorption de U(IV) du réacteur en  $\text{TiO}_2$  de  $5,9 \mu\text{g}$  (calculée à partir de la capacité de sorption de 1 atome U(IV). $\text{nm}^{-2}$   $\text{TiO}_2$  [121] et de la surface de  $\text{TiO}_2$  au contact de la solution de  $155 \text{ cm}^2$ ). Cette quantité peut aussi être expliquée par un relâchement initial de U(VI) dû à une faible couche oxydée qui serait par la suite réduit et précipité sur  $\text{TiO}_2$  ( $3 \mu\text{g.L}^{-1}$  d'uranium dans le prélèvement à 2 jours et disparaît ensuite).

Finalement, la quantité totale d'uranium relâché lors de l'altération du MOx 7% en eau du COx en présence de fer est extrêmement faible : seulement  $7,9 \mu\text{g}$  au bout de



278 jours de lixiviation. En comparaison, le MOx 7% avait relâché 1991  $\mu\text{g}$  après 225 jours d'altération en eau carbonatée, et 46,3  $\mu\text{g}$  après 222 jours d'altération en eau synthétique du COx. Ainsi, comme dans le cas de  $\text{UO}_2$  50 ans altéré en eau du COx en présence de fer, une dissolution oxydante significative suivie d'une réduction/précipitation de l'uranium n'est pas observée au vu des quantités d'uranium retrouvées en fin d'expérience. Dans le cas de  $\text{UO}_2$  50 ans, ce phénomène était expliqué par la très forte inhibition de la dissolution oxydante (voire sa suppression) en présence de fer, due à la consommation des molécules de  $\text{H}_2\text{O}_2$  produites par la radiolyse alpha par les ions  $\text{Fe}^{2+}$  issus de la corrosion de la lame de fer. Ceci résultait en une précipitation d'hydroxyde de Fe(III) sur la surface des pastilles de  $\text{UO}_2$  50 ans. Afin d'identifier si un mécanisme similaire est responsable des très faibles relâchements en uranium dans le cas du MOx 7% altéré en eau synthétique du COx en présence de fer, des caractérisations de surface des pastilles de MOx 7% et de la lame de fer ont été réalisées et seront présentées par la suite.

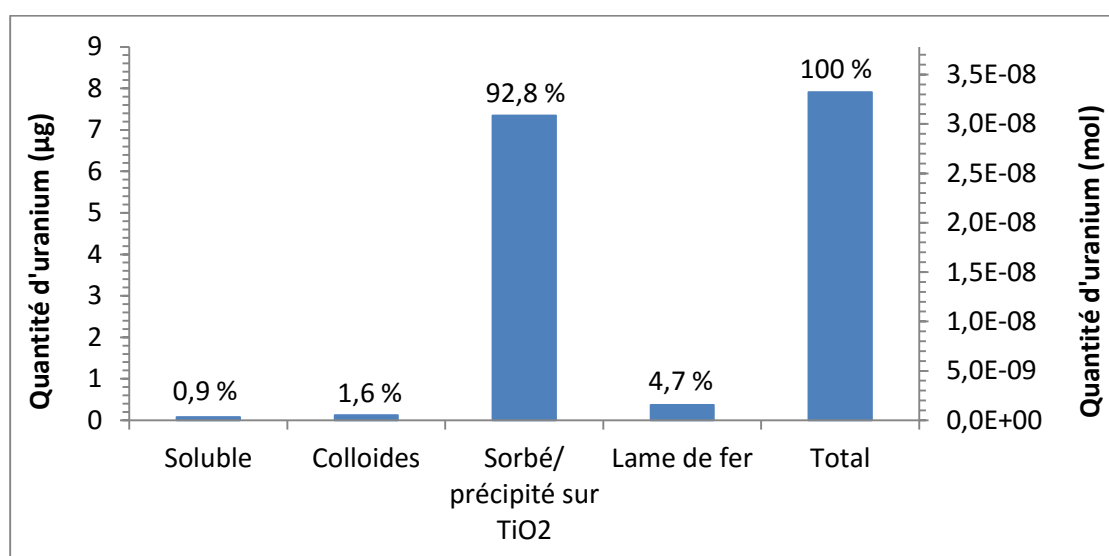


Figure V-14 : Répartition de l'uranium entre les fractions soluble, colloïdale et sorbée/précipitée sur  $\text{TiO}_2$  en fin d'expérience lors de l'altération de MOx 7% en eau synthétique du COx en présence de fer.

#### 2.4.1.2. Concentration en fer en solution

L'évolution de la concentration en fer en solution est présentée sur la Figure V-15 pour la phase de pré-corrosion du fer dans l'eau synthétique du COx ainsi qu'après l'introduction des pastilles de MOx 7%. La concentration en fer oscille entre 8 et 12  $\text{mg.L}^{-1}$  avec des valeurs principalement comprises dans la gamme 9-10  $\text{mg.L}^{-1}$  pouvant indiquer un contrôle par la solubilité d'une phase qui sera recherchée lors des caractérisations de surface. Les valeurs des concentrations en fer dans les prélèvements brut, filtré, et ultra-filtré à 389 jours (analyses de fin d'expérience) sont extrêmement proches ce qui indique l'absence de colloïdes de fer et la présence de Fe(II) en solution.



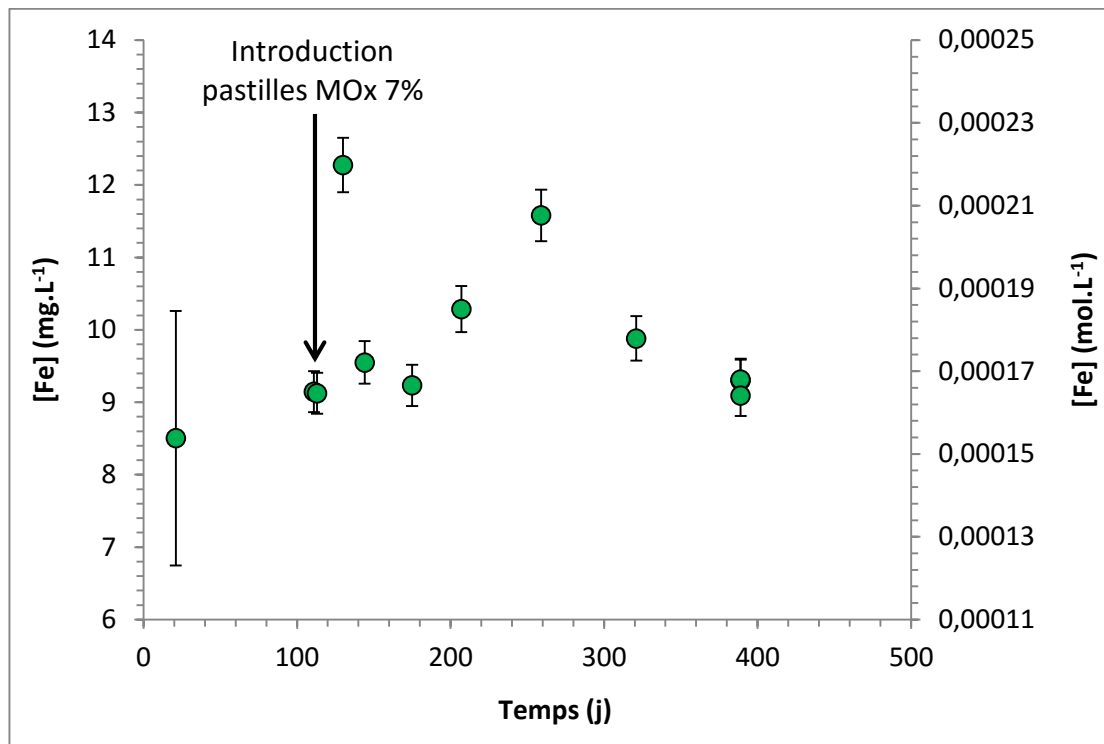


Figure V-15 : Evolution de la concentration en fer au cours de la corrosion d'une lame fer en eau synthétique du COx avant et après introduction des pastilles de MOx 7%.

## 2.4.2. Caractérisations des surfaces après lixiviation

### 2.4.2.1. Etat de la surface de la pastille de MOx 7% après altération

Une précipitation massive sur la surface des pastilles de MOx 7% altérées en eau synthétique du COx et en présence de fer a été mise en évidence au MEB (Figure V-16). Le précipité, de structure plutôt nodulaire, couvre toute la surface des pastilles avec une épaisseur variable selon les zones. Les analyses EDS, dont un spectre typiquement obtenu est présenté sur la Figure V-17, ont révélé une composition moyenne principalement à base de fer et de silicium : 81 %at. Fe, 10 %at. Si, 9 %at. autres (Ca, Cl, Al, Zn, W, S, U pouvant venir du substrat, etc.). Cette composition rappelle celle de la couche précipitée sur les pastilles de UO<sub>2</sub> 50 ans altérées en eau du COx en présence de fer et identifiée comme de l'akaganéite. La structure des précipités est cependant différente car sur UO<sub>2</sub> 50 ans ils présentaient une forme de bâtonnets triangulaires.

Des caractérisations par spectroscopie Raman ont donc été mises en œuvre pour déterminer la nature de la phase précipitée sur les pastilles de MOx 7%. Le spectre classiquement obtenu est présenté sur la Figure V-18. Le spectre Raman de l'akaganéite [138] et celui du précipité identifié comme tel et couvrant les pastilles de UO<sub>2</sub> 50 ans altérées en eau synthétique du COx en présence de fer sont également reportés. Le spectre Raman obtenu sur le MOx 7% est très semblable aux deux

autres ce qui indique qu'il s'agit probablement de la même phase. Il semble cependant moins bien défini, suggérant ainsi une akaganéite moins bien cristallisée, ce qui est cohérent avec sa structure noduleuse observée au MEB.

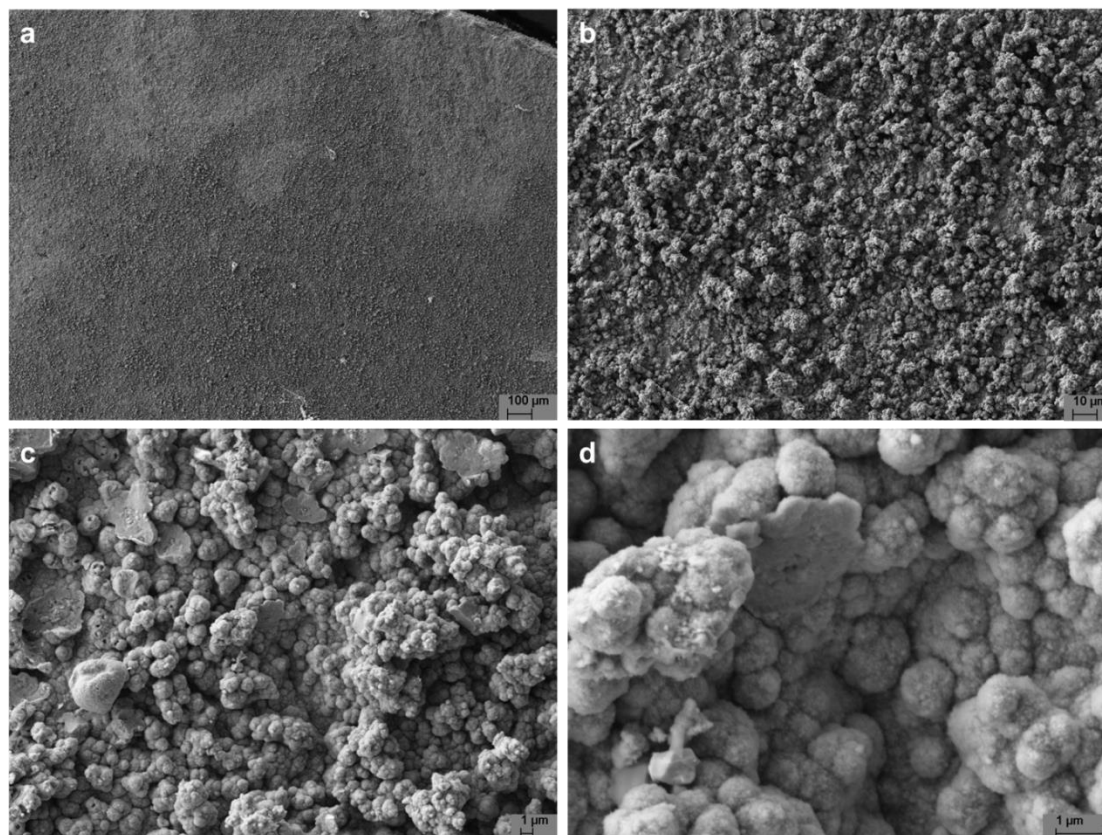


Figure V-16 : Micrographies MEB d'une pastille de MOx 7% altérée en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer à un grandissement de plus en plus élevé.

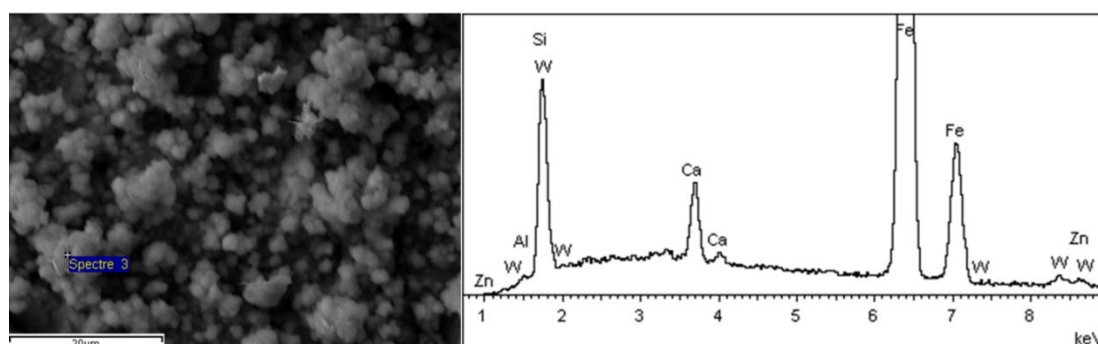


Figure V-17 : Analyses EDS du précipité recouvrant la surface de la pastille de MOx 7% altérée en eau synthétique du COx en présence de fer.

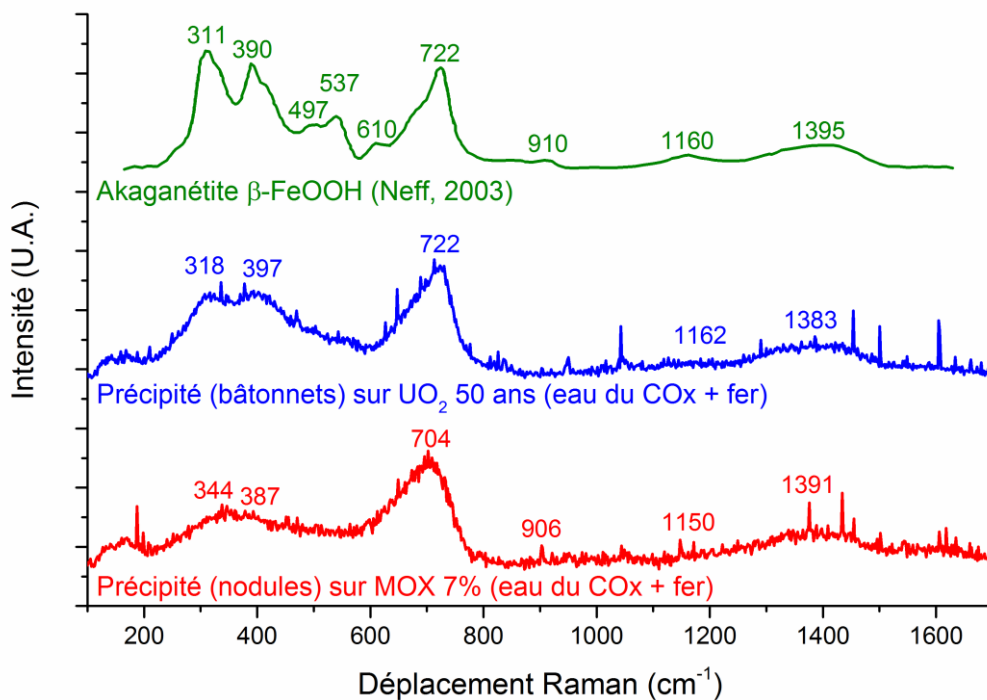


Figure V-18 : Spectre Raman du précipité couvrant la pastille de MOx 7% altérée en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer : comparaison avec les spectres Raman du précipité couvrant UO<sub>2</sub> 50 ans altéré dans les mêmes conditions et de l'akaganéite.

#### 2.4.2.2. Etat de la surface de la lame de fer après lixiviation

La surface de la lame de fer a également été observée au MEB à la fin de l'expérience (Figure V-19). Très peu de précipités sont présents sur la surface par rapport aux autres lames de fer observées dans les expériences avec UO<sub>2</sub> 50 ans et UO<sub>2</sub> 10000 ans (chapitre IV). Deux principaux types de précipités peuvent être distingués en particulier :

- une phase présentant une structure en « rose des sables » qui semble se développer directement dans la lame de fer plutôt qu'au-dessus de sa surface (Figure V-19c). Sa composition moyenne analysée par EDS (8 pointés) est environ 84 %at. Fe, 14 %at. Na, 2 %at. Cl, K (Figure V-20a). Malheureusement, ces phases n'étaient pas repérables avec le microscope optique associé au spectromètre Raman et n'ont donc pas pu être caractérisées par cette technique. Un produit de corrosion de type hydroxyde de fer ou hydroxy-carbonate de fer semble cependant le plus pertinent puisque les éléments O, H et C ne sont pas détectables par EDS. Par ailleurs, la structure en « rose des sables » rappelle les précipités de chukanovite observés sur la lame de fer issue de l'expérience d'altération avec UO<sub>2</sub> 10000 ans.

- des précipités formés de grains de tailles nano à micrométriques (Figure V-19d). Leurs analyses EDS ont révélé la présence d'uranium en quantité importante (Figure V-20b). Le signal du fer peut provenir de la lame de fer étant donné la taille du précipité par rapport à la profondeur d'analyse de l'ordre du  $\mu\text{m}$ . Cette composition à base essentiellement d'uranium ( $\pm \text{O}$ , H ou C non détectés par EDS) et les très faibles concentrations en uranium en solution indiquent une phase à base de U(IV) de type uraninite ou  $\text{UO}_2(\text{am})$ .

Si le précipité observé est effectivement de la chukanovite, la concentration en fer en solution à l'équilibre serait de  $155 \text{ mg.L}^{-1}$  tandis qu'elle serait de  $3,7.10^{-2} \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$  pour  $\text{FeOOH}$  observé sur les pastilles de MOx (calcul CHESS dans l'eau du COx avec la base de données ThermoChimie). Les caractérisations de surface ne permettent donc pas de conclure concernant un contrôle des concentrations en fer en solution ( $\sim 10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) par un équilibre thermodynamique avec une phase à base de fer.

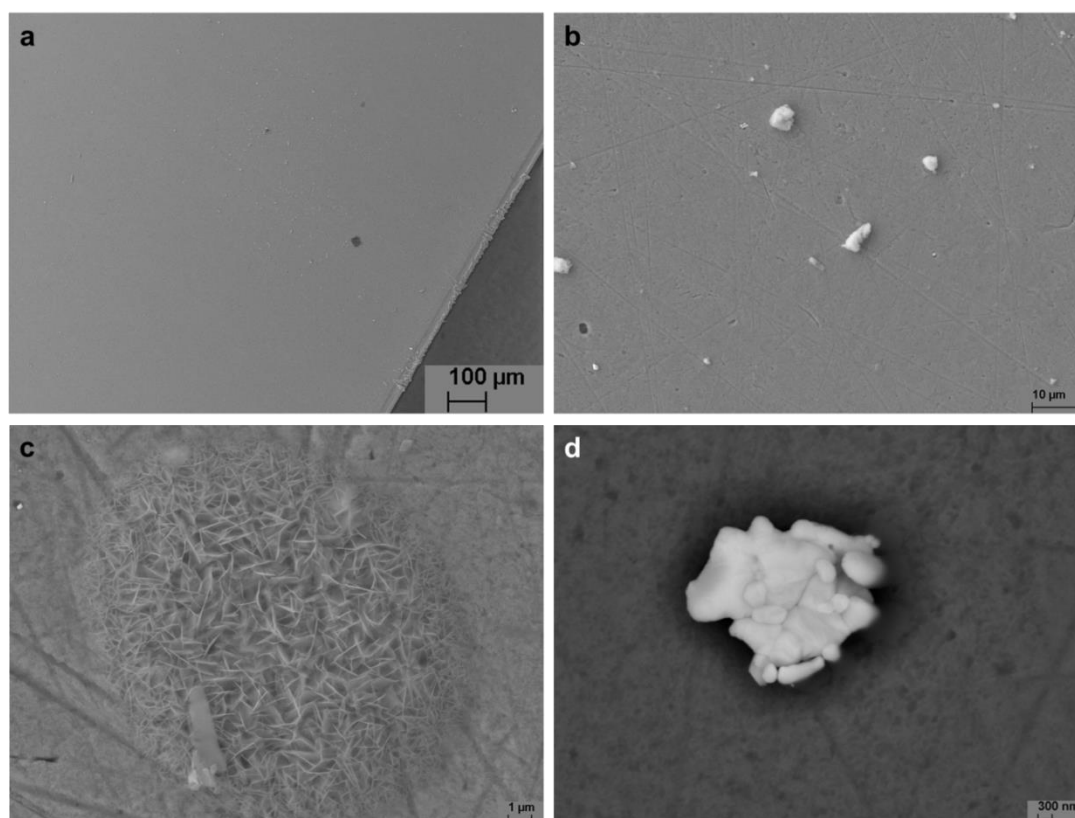


Figure V-19 : Micrographies MEB de la lame de fer corrodée en eau synthétique du COx en présence de MOx 7% : a-b) images à grossissement de plus en plus élevé, c) précipité d'hydroxyde ou (hydroxy)carbonate de fer, d) uraninite.



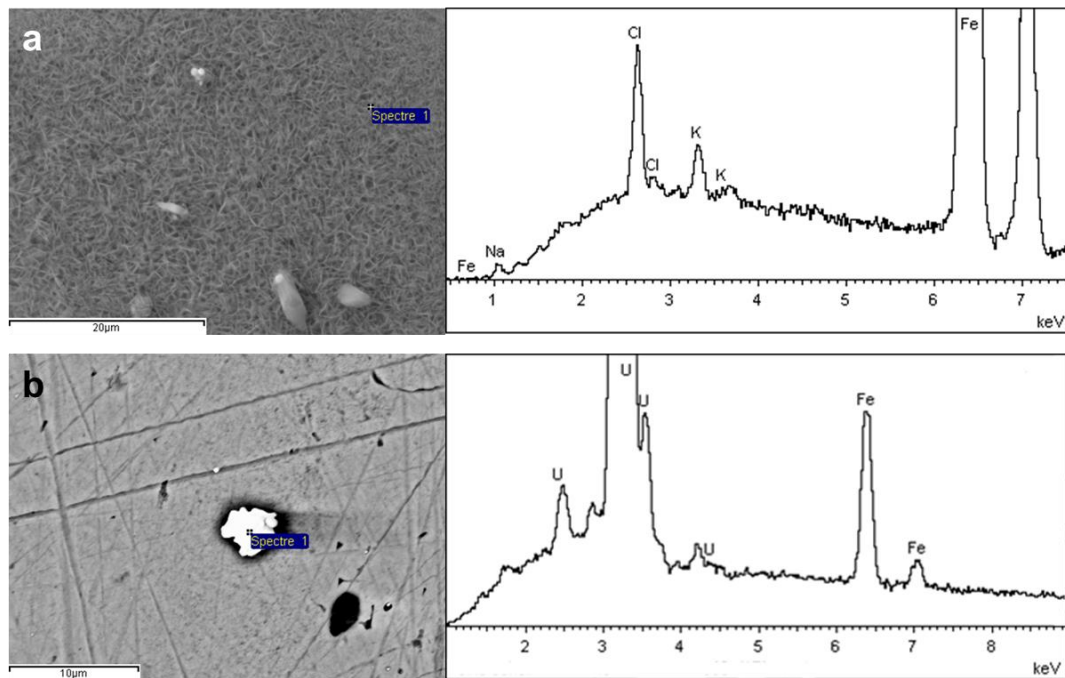


Figure V-20 : Analyses EDS des précipités présents à la surface de la lame de fer issue de l'expérience d'altération de MOx 7 % en eau synthétique du COx en présence de fer.

### 2.4.3. Discussion et conclusion

L'altération de MOx 7% en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer mène à des résultats similaires à ceux obtenus lors de l'altération de UO<sub>2</sub> 50 ans dans les mêmes conditions :

- la concentration en uranium en solution est extrêmement faible ( $< 1 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) et témoigne de la présence de U(IV) en solution ainsi que d'un équilibre avec UO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O(am) ;
- cette concentration est fortement abaissée par rapport aux expériences de lixiviation en eau carbonatée ou en eau synthétique du COx et indique un passage d'un régime cinétique contrôlé par la dissolution oxydante induite par la radiolyse alpha à un contrôle par la solubilité d'une phase à base de U(IV) ;
- le relâchement total en uranium est très faible et compatible avec une sorption de U(IV) sur TiO<sub>2</sub> ou une réduction/précipitation d'un relâchement initial de U(VI) dû à un reste de couche oxydée de surface sur les pastilles de MOx 7% : une dissolution oxydante significative suivie d'une réduction/précipitation de U(IV) n'est donc pas démontrée ;
- la surface des pastilles est complètement recouverte d'un précipité à base de fer ( $\pm$  silicium) de type akaganéite.

Tout ceci indique que le mécanisme d'inhibition de la dissolution oxydante établi à partir de l'expérience avec UO<sub>2</sub> 50 ans est transposable au MOx 7% : les molécules de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produites par radiolyse de l'eau sont consommées par Fe<sup>2+</sup> en solution issu de la corrosion de la lame de fer. Le MOx 7% présentant très majoritairement un

champ d'irradiation alpha comme les pastilles de  $\text{UO}_2$  50 ans, cette réaction rapide a lieu là où les molécules de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sont produites, c'est-à-dire en extrême surface des pastilles de MOx 7% (couche de 40  $\mu\text{m}$ ). La réaction conduit à la production de  $\text{Fe}^{3+}$  très insoluble qui précipite alors immédiatement sur la surface du MOx 7% en un hydroxyde de Fe(III) de type akaganéite formant ainsi une barrière chimique protectrice. Comme pour  $\text{UO}_2$  50 ans, elle pourrait aussi éventuellement constituer une barrière physique.

Quelques différences sont néanmoins apparues entre les expériences avec  $\text{UO}_2$  50 ans et le MOx 7% :

- les précipités d'akaganéite présentent une structure en bâtonnets triangulaires dans le cas de  $\text{UO}_2$  50 ans, et une structure noduleuse moins bien cristallisée dans le cas du MOx 7% ;
- la présence d'un précipité de type uraninite a été repérée sur lame de fer dans le cas du MOx 7% ;
- la précipitation massive de carbonates sur lame de fer n'est pas observée dans le cas du MOx 7%.

Cependant, ces différences peuvent être expliquées par des phénomènes ne modifiant pas le mécanisme principal d'inhibition de l'altération en présence de fer.

La structure plus noduleuse et moins bien cristallisée des précipités d'akaganéite dans le cas du MOx 7% pourrait être due à une cinétique de précipitation plus rapide car une quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  plus importante est produite ou à un effet de l'irradiation plus élevée par rapport à  $\text{UO}_2$  50 ans.

Les précipités d'uraninite n'ont pas été repérés sur la lame de fer issue de l'expérience avec  $\text{UO}_2$  50 ans, mais des traces d'uranium ont été détectées et la rince acide de la lame de fer a bien révélé la présence d'une petite quantité d'uranium à sa surface. Etant donné que seule une partie de la lame de fer est observée au MEB, il est possible que ce type de précipité ait été présent ailleurs sur sa surface.

Enfin, nous avons montré dans le chapitre IV que c'est la corrosion de la lame de fer qui est à l'origine d'une augmentation locale de pH autour de celle-ci permettant aux minéraux carbonatés de précipiter à sa surface. Les concentrations en fer en solution indiquent que la corrosion de la lame de fer est moins intense dans l'expérience avec le MOx 7% (9-10  $\text{mg.L}^{-1}$ ) que dans celles avec  $\text{UO}_2$  50 ans et  $\text{UO}_2$  10000 ans (60-80  $\text{mg.L}^{-1}$ ). Ainsi, la faible corrosion de la lame de fer dans le cas du MOx 7% ne produit pas une augmentation locale de pH suffisante pour permettre la précipitation massive de minéraux carbonatés. Cependant, cela ne semble pas avoir de lien avec le type de pastilles de combustible car la différence de concentration en fer en solution était déjà très marquée pendant la phase de pré-corrosion des lames de fer en absence de pastilles. Il semble donc que cela soit simplement dû à un état initial de la lame de fer utilisée bien que le protocole de préparation des lames de fer soit le même dans toutes les expériences.

Ainsi, le mécanisme d'altération en eau synthétique du COx en présence de fer établi avec  $\text{UO}_2$  50 ans (Figure IV-42) et  $\text{UO}_2$  10000 ans est également valable pour le MOx 7% bien que son activité alpha soit 4 fois plus élevée que celle de  $\text{UO}_2$  50 ans.

## 2.5. Conclusion sur l'altération du MOx 7 % en conditions environnementales

Dans ce premier sous-chapitre la dissolution oxydante du MOx7% a d'abord été quantifiée en eau carbonatée, puis l'influence de l'environnement sur cette dissolution a été mise en évidence.

La première partie sur l'altération du MOx 7% en eau carbonatée a permis de quantifier la dissolution oxydante du MOx 7% et a montré que la matrice  $UO_2$  se dissout préférentiellement aux amas enrichis en Pu même si ceux-ci s'oxydent néanmoins. Les résultats ont également démontré que Pu et Am s'adsorbent ou précipitent sur les parois du réacteur en  $TiO_2$  et ne peuvent donc pas être utilisés comme traceurs de l'altération dans notre système expérimental.

Dans le cas de l'altération en eau synthétique du COx, la dissolution oxydante se poursuit mais serait fortement inhibée probablement par la sorption de silicium sur la surface du MOx 7% qui bloque ainsi une étape de la dissolution : il s'agirait de la réaction  $U_{1-2x}^{IV}U_{2x}^VO_{2+x} \rightarrow UO_3 \cdot yH_2O$  d'après Santos et al [137] (un précipité de surface de très faible épaisseur n'a cependant pas été complètement éludé).

En revanche, lors de l'altération dans cette même eau synthétique du COx mais en présence d'une lame de fer, la dissolution oxydante semble stoppée ou au minimum très fortement inhibée du fait de la consommation de  $H_2O_2$  par les ions  $Fe^{2+}$ . Les concentrations en uranium sont alors contrôlées par une phase de type  $UO_2 \cdot xH_2O(am)$  et une précipitation massive d'hydroxyde de Fe(III) recouvre les pastilles et pourrait constituer une barrière protectrice.

Les études en eau synthétique du COx et en eau synthétique du COx en présence de fer ont toutes deux montré que le MOx 7% présentait le même comportement que  $UO_2$  50 ans lors d'altérations en conditions environnementales. Ceci peut s'expliquer à partir des résultats des expériences en eau carbonatée qui ont révélé que c'est la matrice  $UO_2$  du MOx qui se dissout préférentiellement aux amas enrichis en Pu. De plus, bien que l'activité alpha du MOx 7% soit 4 fois plus élevée que celle de  $UO_2$  50 ans, cela ne semble pas avoir d'incidence sur les mécanismes d'inhibition de l'altération en conditions environnementales mais seulement sur l'ampleur de la dissolution oxydante initiale (estimée en eau carbonatée).

Cependant, le MOx 7% ne constitue pas le matériau réel en termes de structure et composition destiné au stockage géologique. L'altération du MOx 47 va donc être étudiée afin d'évaluer si l'influence du fer sur la dissolution oxydante est la même pour ce matériau.



### 3. ALTERATION DU COMBUSTIBLE IRRADIE MOX 47 EN EAU DU COX ET EN EAU DU COX EN PRESENCE DE FER

L'objectif de cette partie est d'évaluer si le mécanisme d'altération en eau synthétique du COx en présence de fer observé précédemment pour  $\text{UO}_2$  10000 ans,  $\text{UO}_2$  50 ans et pour le MOx 7% est également valable pour le combustible irradié MOx 47. Pour cela, les deux expériences de lixiviation de MOx 47 suivantes ont été réalisées :

- en eau synthétique du COx (MOx47-COx) ;
- en eau synthétique du COx en présence de fer (MOx47-COx-fer).

Les résultats des deux expériences seront présentés et discutés simultanément. Dans un premier temps, les analyses de solution seront détaillées pour l'uranium, pour les produits de fission  $^{137}\text{Cs}$  et  $^{90}\text{Sr}$ , et pour le fer. Les caractérisations de surface d'un fragment de combustible altéré en présence d'une lame de fer et de cette lame de fer seront ensuite étudiées. La dernière partie est consacrée à la discussion de ces résultats par rapport au mécanisme d'altération en présence de fer établi précédemment avec le MOx 7%.

#### 3.1. Analyses des solutions

##### 3.1.1. Concentration en uranium en solution et bilan de l'uranium relâché

La Figure V-21 présente l'évolution des concentrations en uranium en solution lors de l'altération de MOx 47 en eau synthétique du COx, et en eau synthétique du COx en présence de fer. En parallèle, le bilan de l'uranium relâché à la fin de ces deux expériences réalisé à partir des résultats de l'acidification des solutions et des rinçes acides est donné sur la Figure V-22.

Dans le cas de l'altération du MOx 47 en eau synthétique du COx, les concentrations en uranium augmentent fortement en solution et atteignent presque  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  après 13 mois de lixiviation. Le bilan en fin d'expérience indique un relâchement total d'environ  $2000 \text{ } \mu\text{g}$  d'uranium dont 60 % se trouve sous forme soluble tandis qu'environ 35 % forme des colloïdes. Les 5 % restants sont sorbés ou précipités sur les parois du réacteur en  $\text{TiO}_2$ . Ces résultats montrent la présence de U(VI) dans le système et une forte dissolution oxydante du combustible. Notons cependant que la concentration en uranium augmente beaucoup moins rapidement après 3 ou 4 mois ce qui est peut-être dû à la précipitation d'une phase secondaire de U(VI).

En présence de fer, la concentration en uranium en solution présente un pic initial atteignant  $10 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  mais qui disparaît ensuite. La concentration semble alors se stabiliser autour de  $3 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ . Lors du dernier prélèvement, après filtration et ultra-filtration de l'échantillon la concentration en uranium s'abaisse d'environ  $10 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  à seulement  $0,1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ . Ceci indique que l'uranium en solution est majoritairement sous forme de colloïdes plutôt que soluble, ce qui est cohérent avec

le bilan de l'uranium relâché en fin d'expérience révélant qu'environ 17 % de l'uranium relâché est sous forme colloïdale contre seulement 0,004 % sous forme soluble. De plus, la concentration après ultra-filtration est très proche de limite de solubilité de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  à  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  (limite inférieure, voir discussion paragraphe III.2.2.2.1.).

Cependant, malgré l'équilibre avec  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ , une grande quantité d'uranium a été relâchée : environ 400  $\mu\text{g}$  au total. La majorité de l'uranium total relâché est en fait sorbée ou précipitée sur les surfaces avec une répartition à 56 % sur  $\text{TiO}_2$  et à 27 % sur la lame de fer. Les deux hypothèses pouvant expliquer la présence d'uranium sur les surfaces ainsi que des concentrations en équilibre avec  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  sont :

- une sorption directe de U(IV) par effet de « pompe » jusqu'à saturation des sites de sorption (comme pour  $\text{UO}_2$  réf, voir section IV.3.1.3) ;
- ou la dissolution oxydante du combustible suivie de la réduction-précipitation de U(VI) en U(IV).

La quantité de U(IV) pouvant être sorbée sur  $\text{TiO}_2$  dans cette expérience est de 6,2  $\mu\text{g}$  (considérant la surface de  $\text{TiO}_2$  au contact de la solution de 161  $\text{cm}^2$ , et la capacité de sorption de U(IV) sur  $\text{TiO}_2$  de 1 atome. $\text{nm}^{-2}$  [121]). La quantité d'uranium de ~220  $\mu\text{g}$  retrouvée sur  $\text{TiO}_2$  n'est donc pas compatible avec un phénomène de sorption de U(IV) et indique plutôt la dissolution oxydante du combustible suivie de la réduction-précipitation de U(VI) en  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ .

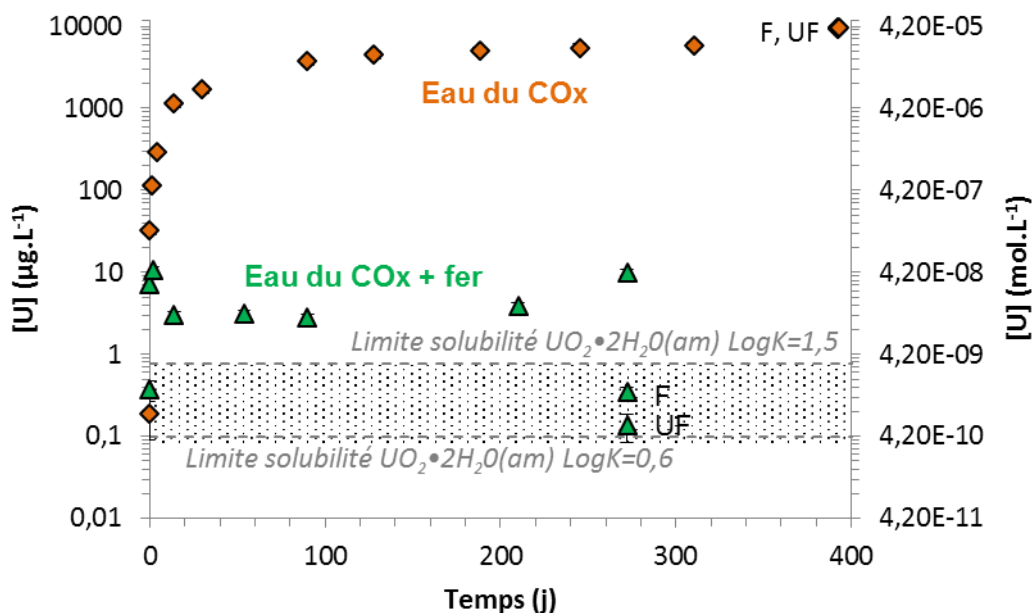


Figure V-21 : Evolution de la concentration en uranium en solution lors de l'altération de MOx 47 en eau synthétique du COx et en eau synthétique du COx en présence de fer. Les solubilités de  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  calculées pour deux LogK différents avec le logiciel Chess et la base de données ThermoChimie sont reportées sur le graphique. La zone grisée correspond à la gamme d'incertitudes basse des valeurs de solubilité donnée par Neck & Kim [77]. F : filtré ; UF : ultra-filtré.

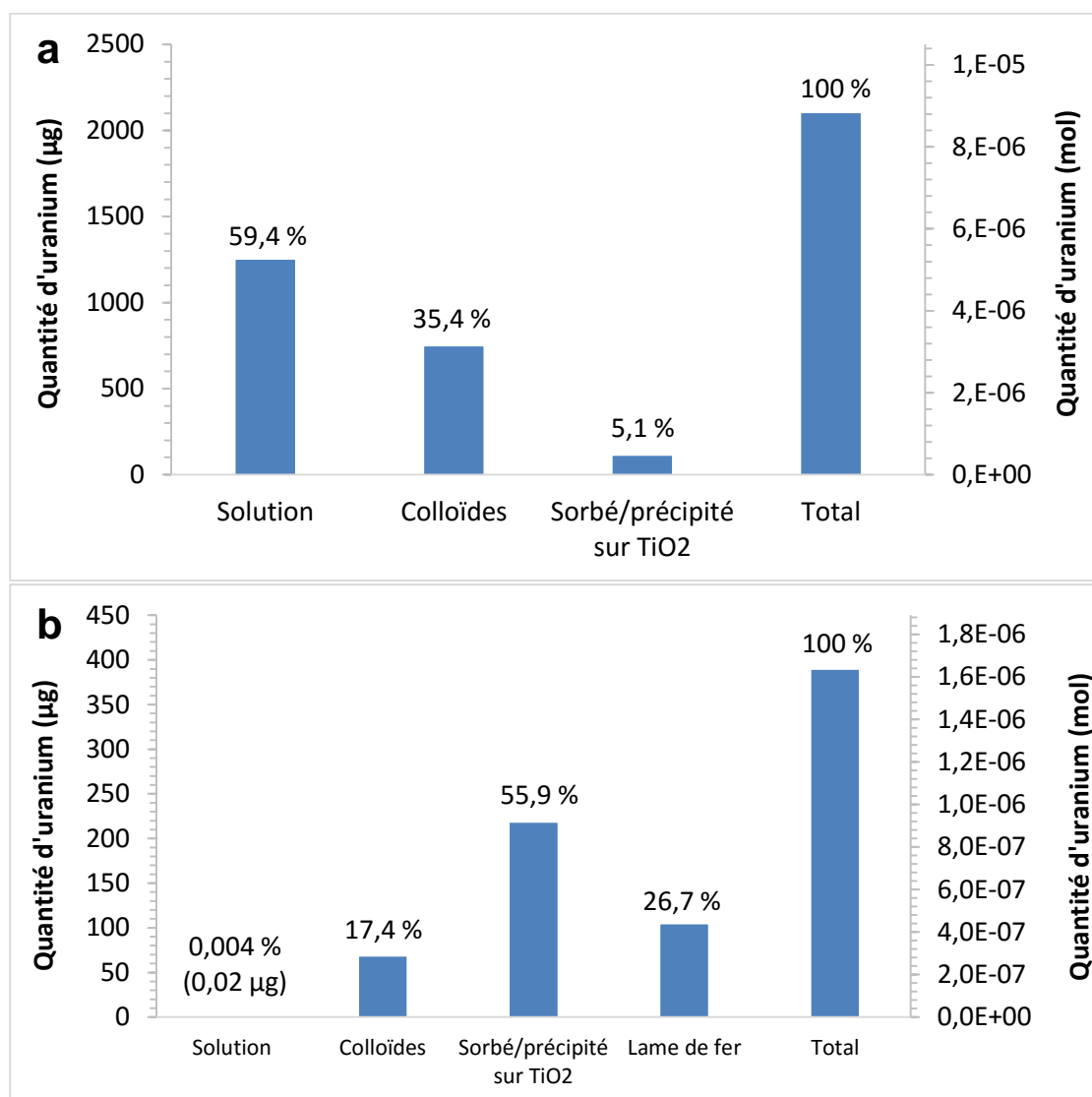


Figure V-22 : Répartition de l'uranium entre les fractions soluble, colloïdale, sorbée/précipitée sur  $TiO_2$  et sur la lame de fer en fin d'expérience lors de l'altération de MOx 47 a) en eau synthétique du COx (392 jours), b) en eau synthétique du COx en présence de fer (272 jours).

### 3.1.2. Concentrations des produits de fission en solution

Les résultats des cycles de pré-lixiviation ont indiqué que le lavage des fragments de MOx 47 en eau carbonatée pendant 7 ans avait permis d'évacuer les inventaires labiles de façon efficace. Les produits de fission généralement utilisés comme traceurs de l'altération sont  $^{137}Cs$  et  $^{90}Sr$ . Les relâchements de ces deux radionucléides lors de l'altération du MOx 47 en conditions environnementales sont donc présentés sur la Figure V-23. Comme expliqué au chapitre II, ils sont exprimés à l'aide des fractions de l'inventaire en phase aqueuse (FIAP).

Les FIAP de  $^{137}Cs$  augmentent de façon linéaire et similaire dans les expériences en eau du COx et en eau du COx en présence de fer. Cela indique que la dissolution

oxydante du combustible se produit dans les deux expériences et dans des proportions semblables (lots de même historique, même masse et même nombre de fragments).

En revanche, les FIAP de  $^{90}\text{Sr}$  ont une tendance moins définie. En eau du COx, ils semblent augmenter, puis diminuer et finalement augmenter à nouveau. En eau du COx en présence de fer, les FIAP de  $^{90}\text{Sr}$  paraissent atteindre un plateau pouvant indiquer la précipitation de Sr (peut-être co-précipité avec des carbonates de calcium comme dans les expériences de lixiviation de  $\text{UO}_2$  50 ans et  $\text{UO}_2$  10000 ans en présence de fer présentées au chapitre IV). Dans ce cas,  $^{90}\text{Sr}$  ne peut pas être utilisé comme traceur de l'altération et seuls les FIAP de  $^{137}\text{Cs}$  sont considérés dans la suite.

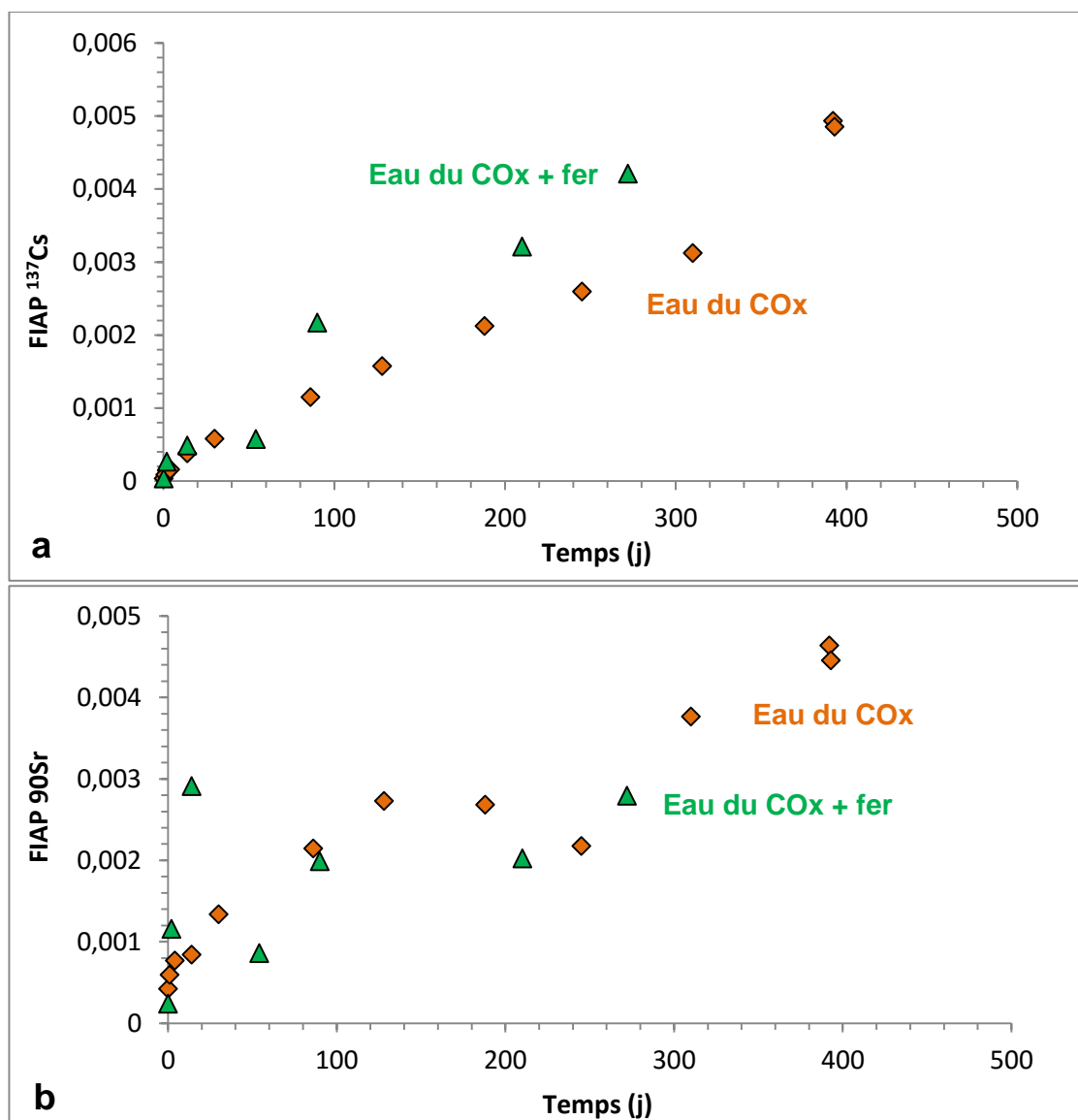


Figure V-23 : Evolution des fractions de l'inventaire en phase aqueuse (FIAP) lors de l'altération de MOx 47 en eau synthétique du COx, et en eau synthétique du COx en présence de fer : a) FIAP de  $^{137}\text{Cs}$ , b) FIAP de  $^{90}\text{Sr}$ .

Compte tenu du caractère hétérogène du MOx MIMAS, on ne peut en toute rigueur pas comparer les relâchements en U et Cs sur la base des teneurs moyennes dans le MOx, d'autant plus que la dissolution du MOx est hétérogène. Cependant, comme les inventaires labiles ont été correctement éliminés lors du lavage des fragments,  $^{137}\text{Cs}$  et U proviennent tous deux principalement de la dissolution de la matrice  $\text{UO}_2$  (et des amas dans une moindre mesure puisqu'il a été montré précédemment que ceux-ci sont peu sensibles à la dissolution). Les relâchements de U et  $^{137}\text{Cs}$  indiquent donc tous deux que la dissolution oxydante de la matrice du MOx 47 se poursuit en eau synthétique du COx en présence de fer.

### 3.1.3. Concentration en fer en solution

L'évolution de la concentration en fer en solution lors de l'altération de MOx 47 en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer est reportée sur la Figure V-24.

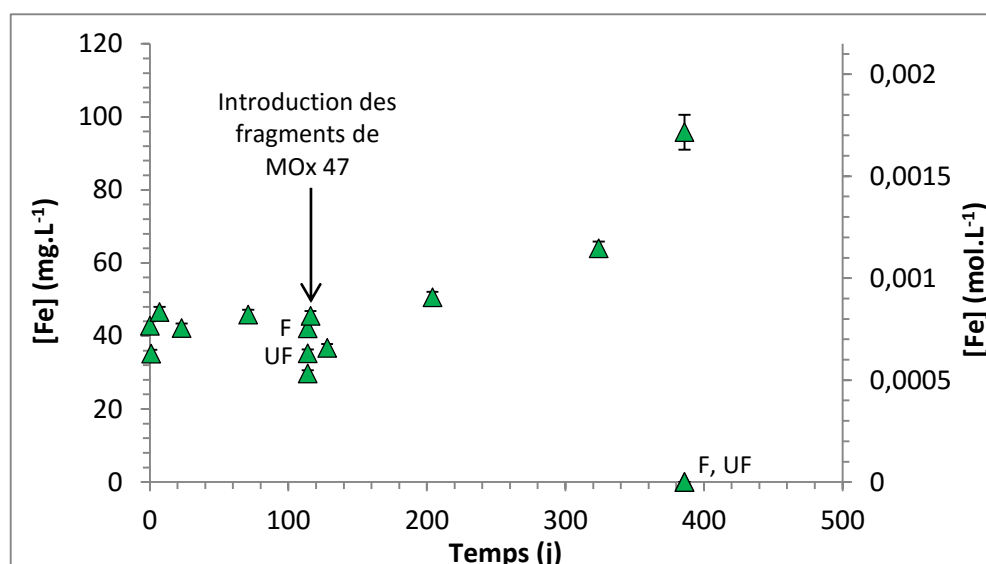


Figure V-24 : Evolution de la concentration en fer en solution lors de la corrosion d'une lame de fer en eau synthétique du COx avant et après introduction de fragments de MOx 47 dans le système. F : filtré, UF : ultra-filtré.

Lors de la phase de corrosion de la lame de fer dans l'eau synthétique du COx en l'absence de combustible, la concentration en fer se stabilise rapidement autour de 40-45  $\text{mg.L}^{-1}$ . Dans le dernier prélèvement avant introduction du combustible dans le système, la concentration en fer évolue peu après filtration et ultra-filtration ce qui indique l'absence de colloïdes en quantité importante et la présence de fer soluble en équilibre avec une phase à base de  $\text{Fe(II)}$ .

Après l'ajout de fragments de MOx 47 dans le système, la concentration en fer a augmenté de  $\sim 40 \text{ mg.L}^{-1}$  à  $95 \text{ mg.L}^{-1}$  en 270 jours. Il semble que la présence de combustible entraîne une altération plus importante de la lame de fer probablement due à l'irradiation gamma provenant des fragments de MOx 47. De plus, après

filtration et ultra-filtration du dernier prélèvement de solution, la concentration en fer chute de  $95 \text{ mg.L}^{-1}$  à  $<0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ . Il est également important de noter qu'à partir de l'introduction du MOx 47 dans le système, les prélèvements de solution sont devenus oranges, et que lors de l'ouverture du réacteur en fin d'expérience la présence d'un gel brun a été observée. Ceci indique qu'en présence des fragments de combustible le fer est présent en solution presque uniquement sous forme de colloïdes de Fe(III) (à l'origine du gel brun et de la coloration orange de la solution).

## 3.2. Caractérisations des surfaces

### 3.2.1. Etat de la surface d'un fragment de combustible MOx 47

La surface d'un fragment de MOx 47 après altération en eau synthétique du COx en présence de fer a été observée au MEB (Figure V-25) et à la microsonde électronique (Figure V-26). Les micrographies MEB montrent la présence de petits précipités (jusqu'à une dizaine de microns de diamètre) répartis sur la surface du fragment (Figure V-25 a-c). Les analyses à la microsonde indiquent que ces précipités sont composés de fer. Cependant, les grains de  $\text{UO}_2$  et les amas enrichis en Pu (reconnaissables par leur restructuration sous irradiation, Figure V-25d) sont toujours visibles. La surface du fragment de MOx 47 n'est donc pas totalement recouverte d'un précipité à base de fer contrairement aux cas de  $\text{UO}_2$  50 ans et du MOx 7% altérés en présence de fer.

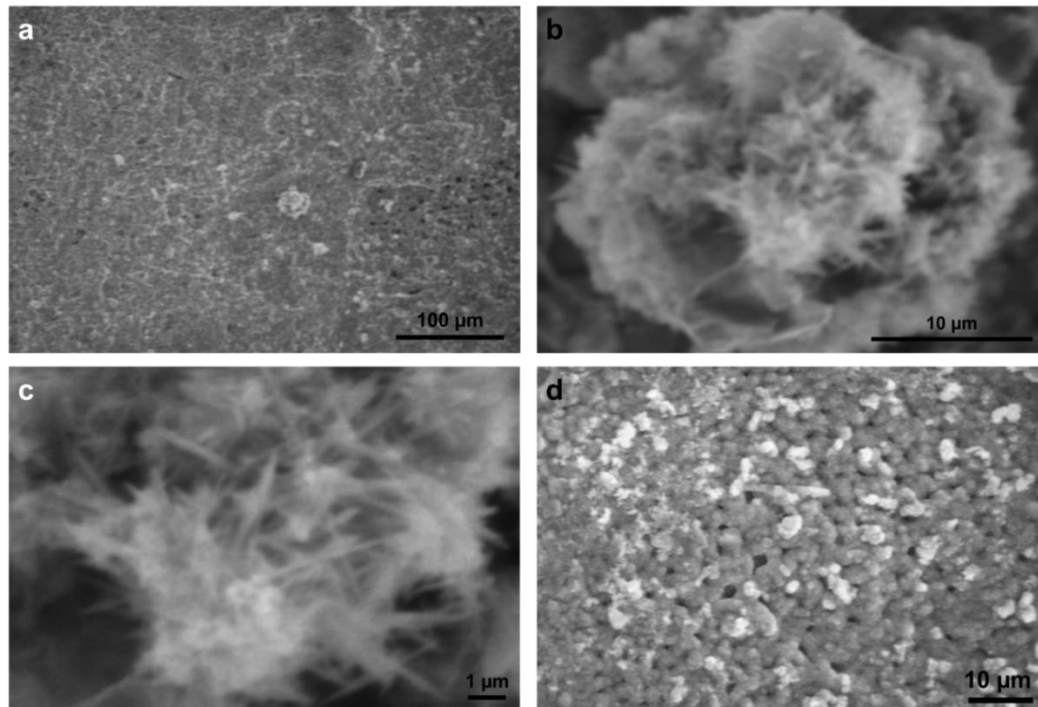


Figure V-25 : Micrographies MEB d'un fragment de combustible MOx 47 altéré en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer : a-c) précipité de goethite à un grandissement de plus en plus fort, d) amas enrichi en plutonium restructuré au cours de l'irradiation.



Les précipités composés de fer ont été caractérisés en spectroscopie Raman. Leur spectre Raman est présenté sur la Figure V-27 et comparé aux spectres de deux hydroxydes de fer : l'akaganéite  $\beta$ -FeOOH [138] et la goethite  $\alpha$ -FeOOH (base de données RRUFF n°R120086). L'akaganéite avait été observée sur la surface de UO<sub>2</sub> 50 ans, de UO<sub>2</sub> 10000 ans et du MOx 7% altérés en présence de fer. Cependant, le spectre Raman des précipités à base de fer observés sur le MOx 47 correspond mieux à celui de la goethite notamment pour les bandes à 245, 299, 386-400-417, 682 et 998 cm<sup>-1</sup>. Notons néanmoins que la goethite et l'akaganéite sont simplement des polymorphes et présentent la même formule chimique.

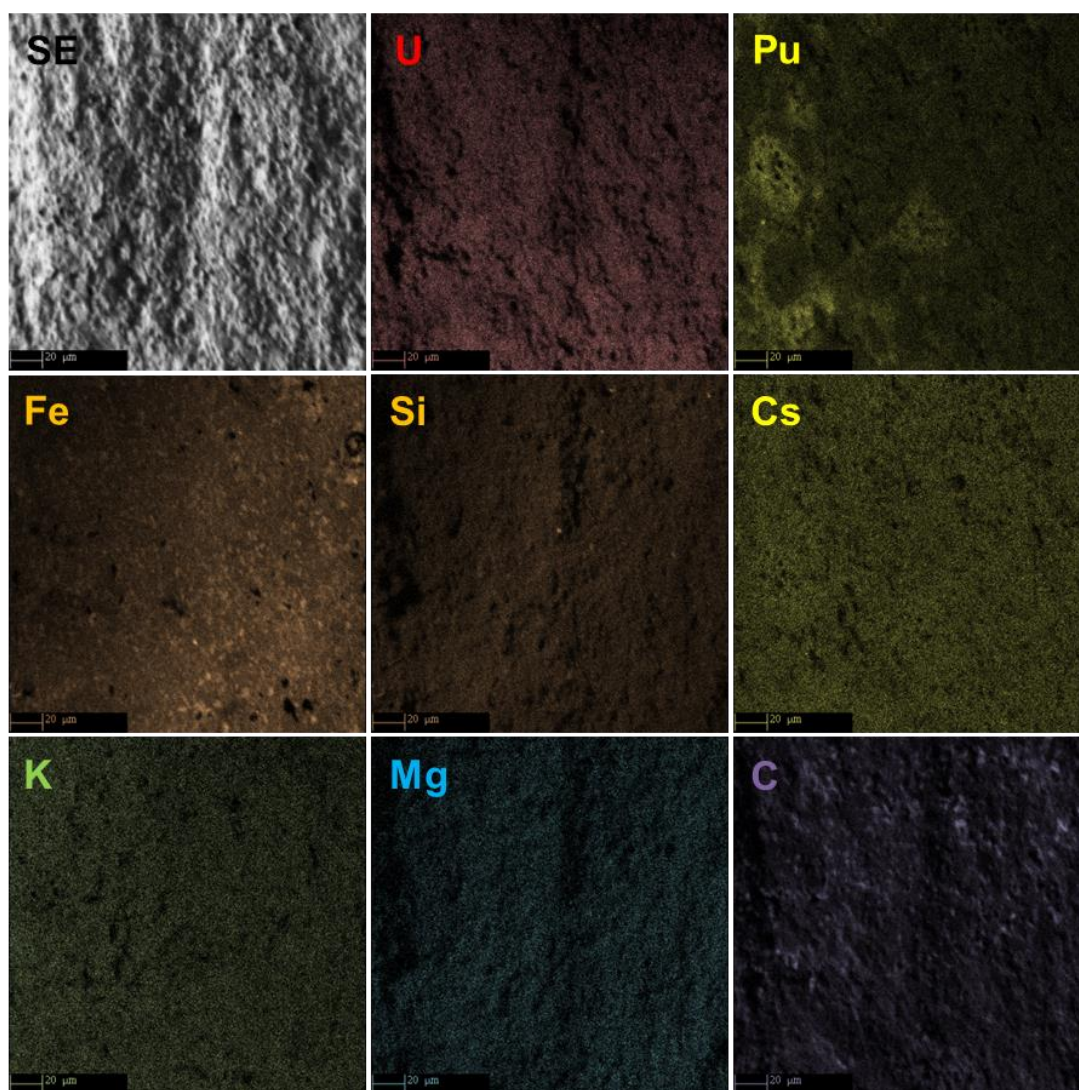


Figure V-26 : Analyses élémentaires à la microsonde électronique de la surface d'un fragment de MOx 47 altéré en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer : image en mode électrons secondaires (SE) et signaux de U, Pu, Fe, Si, Cs, K, Mg et C. Les éléments Am, Ca, Cm, Cl, Na, O, S et Sr ont également été analysés mais n'ont pas montré de variation significative ou n'ont pas été détecté.



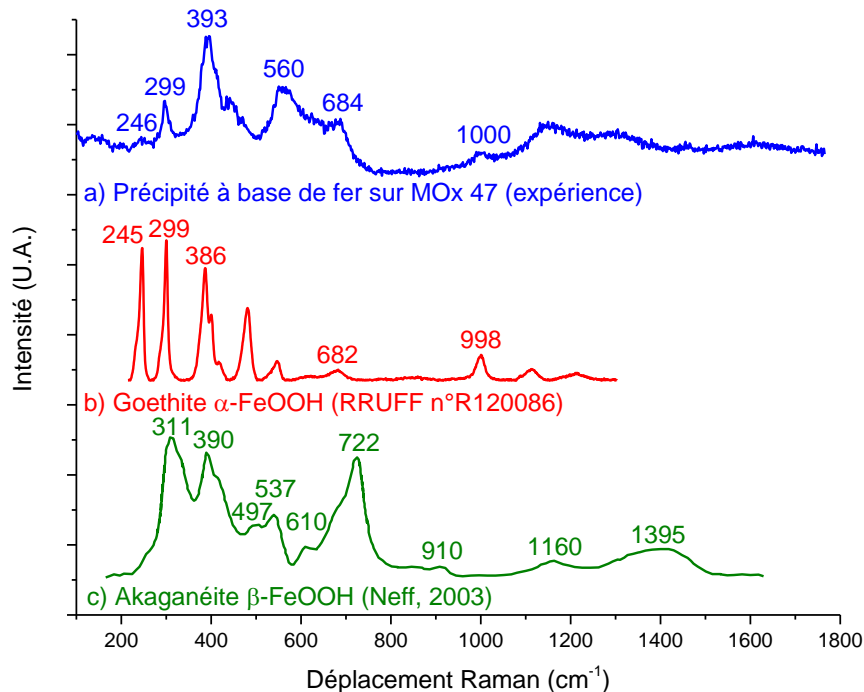


Figure V-27 : a) Spectre Raman acquis sur un précipité à la surface d'un fragment de combustible MOx 47 altéré en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer et comparaison aux spectres Raman b) de la goethite et c) de l'akaganéite [138].

### 3.2.2. Etat de la surface de la lame de fer

La surface de la lame de fer corrodée en eau synthétique du COx en présence des fragments de MOx 47 a également été caractérisée par MEB, microsonde électronique et spectroscopie Raman. Une précipitation massive est visible sur la surface de la lame de fer (Figure V-28a). Trois principaux types de précipités ont été identifiés et sont similaires à ceux observés sur les autres lames de fer corrodées en eau du COx :

- Des précipités en forme d'aiguilles (Figure V-28b) composés de Ca et C d'après les analyses à la microsonde (Figure V-29a). Cette structure et cette composition rappellent les précipités d'aragonite observés sur les autres lames de fer corrodées en eau du COx. Ceci a été confirmé par spectroscopie Raman (Figure V-30) puisque les spectres Raman de ces précipités sont identiques. La précipitation de carbonates de calcium sur la lame de fer a déjà été expliquée précédemment par une augmentation locale pH due à la corrosion anoxique de la lame de fer.
- Des précipités en forme de feuillets (Figure V-28c) présentant une structure très similaire à celle des précipités de chukanovite identifiés sur la lame de fer provenant de l'expérience avec UO<sub>2</sub> 10000 ans. Ces précipités n'ont pas été clairement repérés sur l'image en mode électrons secondaires de la

microsonde électronique mais des zones présentant une plus forte teneur en Fe indiquent la présence de précipités à base de fer (Figure V-29a).

- Des précipités de forme noduleuse (Figure V-28d) composés de silicium et d'oxygène (Figure V-29b). Il peut s'agir de silice amorphe telle qu'observée sur les autres lames de fer.

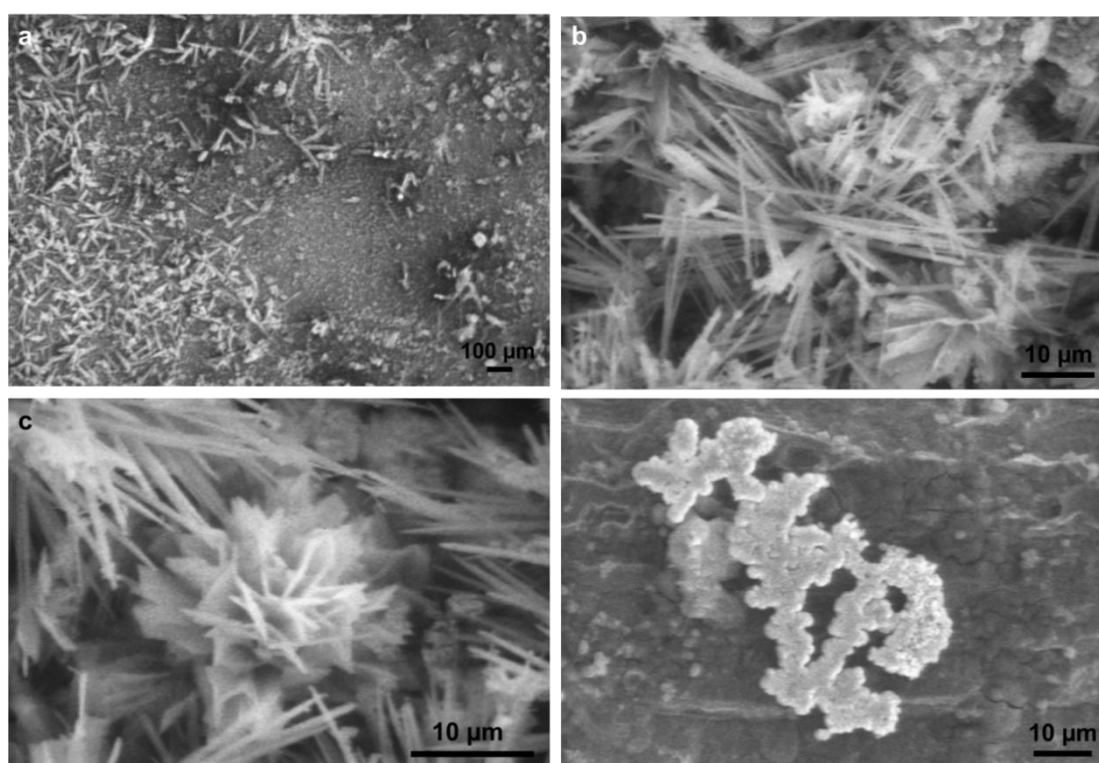


Figure V-28 : Micrographies MEB de la lame de fer corrodée en eau synthétique du COx en présence de fragments de combustible MOx 47 : a) précipitation massive de différents précipités, b) aragonite, c) chukanovite, d) silice amorphe.

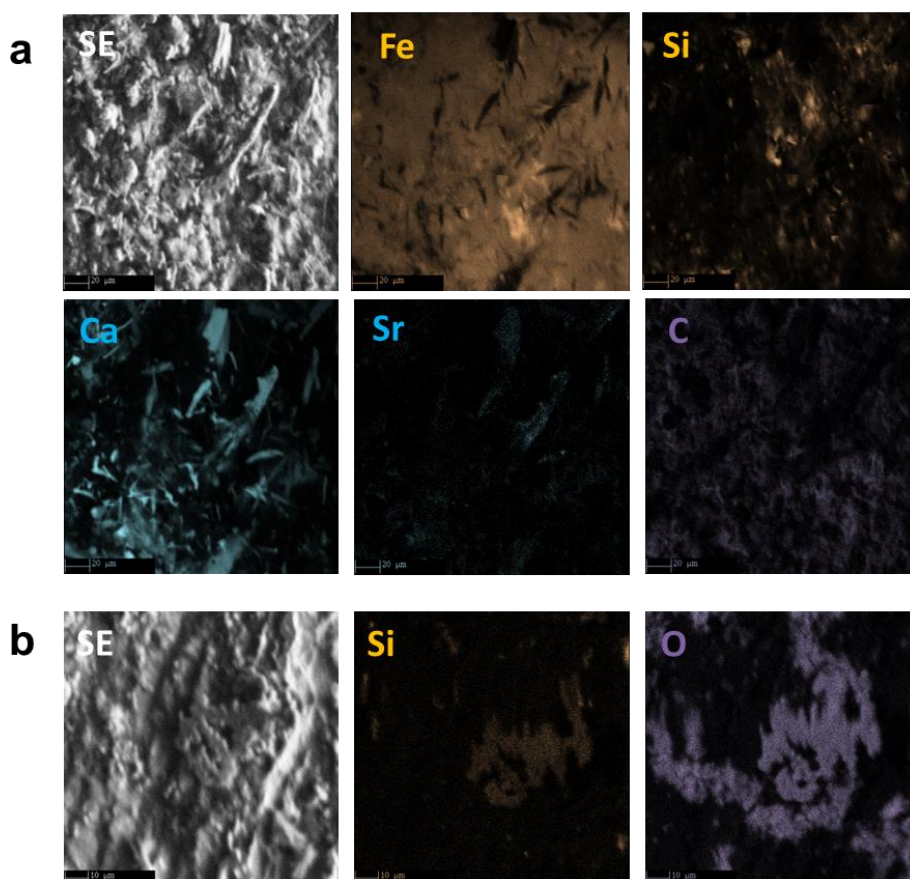


Figure V-29 : Cartographies à la microsonde électronique de deux zones de la surface de la lame de fer corrodée en eau synthétique du COx en présence de fragments de MOx 47 : images en mode électrons secondaires (SE) et signaux de a) Fe, Si, Ca, Sr et C, et b) Si et O.

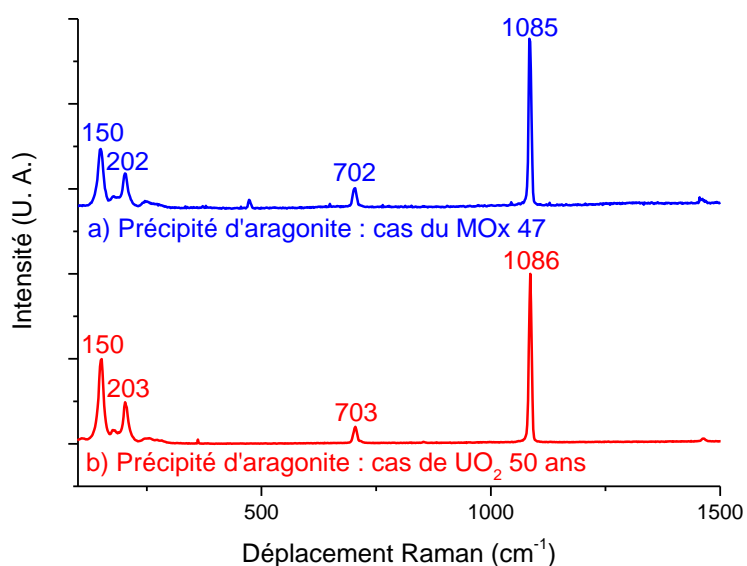


Figure V-30 : Spectre Raman de précipités d'aragonite observés sur des lames de fer corrodées en eau synthétique du COx lors des expériences d'altération de a) MOx 47 et b) UO<sub>2</sub> 50 ans.

### 3.3. Discussion et conclusion

Les résultats montrent que lors de l'altération de MOx 47 en eau synthétique du COx en présence de fer, la concentration en uranium en solution chute par rapport à l'altération en eau synthétique du COx seule. Cette observation avait déjà été faite dans le cas du MOx 7% et avait été expliquée par une très forte inhibition de la dissolution oxydante en présence de fer. Cependant, dans le cas du MOx 47, le traceur de l'altération  $^{137}\text{Cs}$  indique que la dissolution oxydante se produit de façon similaire en eau du COx seule ou en présence de fer. Deux hypothèses peuvent alors être envisagées pour expliquer ce phénomène :

- soit le mécanisme établi auparavant pour le MOx 7% est remis en cause et la dissolution oxydante se produit également dans le cas du MOx 7% ;
- soit le mécanisme d'altération en eau synthétique du COx en présence de fer n'est pas le même pour les deux matériaux MOx 7% et MOx 47.

Expérimentalement, des différences majeures ont été observées entre le MOx 47 et le MOx 7% altérés en eau du COx en présence de fer.

Dans le cas du MOx 47, les relâchements à la fois de U et  $^{137}\text{Cs}$  indiquent que la dissolution oxydante a lieu et le bilan en uranium relâché en fin d'expérience est très élevé (~400  $\mu\text{g}$  en 272 j). Au contraire, il est de seulement ~8  $\mu\text{g}$  pour le MOx 7% pour une durée de lixiviation équivalente (278 j). Lors de l'altération du MOx 47, de l'uranium a été retrouvé sur la lame de fer et sur  $\text{TiO}_2$  dans des quantités bien supérieures à la capacité de sorption de l'uranium sur ces matériaux. L'uranium (VI) produit par la dissolution oxydante peut être réduit et précipité à la surface du fer ou de ses produits de corrosion [46] [147] [148] [149] [150] ou par du fer adsorbé à la surface de  $\text{TiO}_2$  [152]. Il est peut-être également possible que sous la forte irradiation gamma U(VI) puisse être réduit en U(IV) par Fe(II) en solution. Ceci expliquerait les quantités importantes d'uranium dans les colloïdes et sur les surfaces de la lame de fer et de  $\text{TiO}_2$  associées à des concentrations indicatrices de U(IV) en solution lors de l'altération du MOx 47.

D'autre part, lors de l'altération du MOx 7%, la réaction entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  produit par radiolyse et Fe(II) issu de la corrosion de la lame de fer se produisait à l'extrême surface des pastilles de MOx. Elle menait à la précipitation d'une couche d'hydroxyde de Fe(III) couvrant entièrement la surface des pastilles et à la présence de Fe(II) en solution. Dans le cas du MOx 47, la forte présence de colloïdes de Fe(III) en solution et de peu de goethite ( $\text{FeOOH}$ ) sur les fragments de MOx 47 indique que la réaction  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Fe(II) et la précipitation de Fe(III) associée ont lieu principalement dans la solution homogène. Le front redox ne se situe donc plus à la surface du combustible comme pour le MOx 7% mais est déplacé dans la solution homogène. La modélisation HYTEC peut donner une indication sur ce phénomène même si elle n'a pas été appliquée au combustible MOx. En effet, elle montrait dans le cas de  $\text{UO}_2$  qu'une augmentation de la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  engendrait la précipitation de  $\text{FeOOH}$  non plus à la surface des pastilles mais dans la solution (Figure IV-41). La production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est effectivement plus importante pour le MOx 47 que pour le MOx 7% : la forte irradiation beta/gamma du MOx 47 provoque la formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans toute la

solution contrairement à l'irradiation alpha du MOx 7% où la formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est localisée dans une couche de 40  $\mu\text{m}$  à la surface des pastilles.

Ainsi, dans le cas du MOx 47, le déplacement du front redox dans la solution homogène à cause de l'irradiation gamma ne permet plus la précipitation d'un hydroxyde de fer couvrant la surface du combustible. Sans la formation de cette barrière chimique (et potentiellement physique), des molécules de  $\text{H}_2\text{O}_2$  non consommées par Fe(II) peuvent interagir avec le combustible et sa dissolution oxydante se poursuit alors même en présence de fer. L'uranium libéré est ensuite réduit et précipité sur les surfaces principalement (fer et  $\text{TiO}_2$ ).

Un résultat semblable a été obtenu par Cui et al. [176] lors de l'étude de la dissolution de combustible UOx irradié (taux de combustion de 47  $\text{GWj.t}^{-1}$ ) en eau carbonatée en présence de fer. Les auteurs ont réalisé des expériences de lixiviation de tronçons de combustible UOx gainé dans différents milieux :

- 1) expérience 1 : pendant 287 jours dans une solution contenant 10 mM NaCl et 2 mM  $\text{NaHCO}_3$  purgée avec un mélange gazeux 99,97% Ar + 0,03%  $\text{CO}_2$  ; à l'issue des 287 jours, des coupons de fer pur, de fonte et de cuivre pur ont été introduits dans la solution et l'expérience de lixiviation a continué pendant environ 2 ans ;
- 2) expérience 2 : suite à l'expérience précédente (~900 jours au total), le combustible a été retiré de la solution et rapidement transféré dans une nouvelle solution (10 mM NaCl + 2 mM  $\text{NaHCO}_3$ ) purgée avec un mélange gazeux 89,97% Ar + 10%  $\text{H}_2$  + 0,03%  $\text{CO}_2$ . Après 46 jours de lixiviation, de la sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ) et des fragments de fer pur ont été introduits dans la solution et l'expérience a continué pendant environ 600 jours.

Les résultats de l'évolution des concentrations en uranium et produits de fission lors de l'expérience 1 sont donnés sur la Figure V-31a. Ils montrent que lors de l'introduction des coupons métalliques, la concentration du traceur de l'altération  $^{137}\text{Cs}$  continue d'augmenter selon la même pente tandis que la concentration en uranium chute fortement. Les auteurs expliquent que la dissolution oxydante du combustible UOx se poursuit mais que les concentrations des éléments sensibles au redox chutent en présence de coupons métalliques (fer pur, fonte et cuivre pur). Les auteurs ont également montré à l'aide d'analyses SIMS que U(VI) peut être réduit et immobilisé dans la couche de corrosion à base de Fe(II) sur la surface d'un coupon de fonte (Figure V-31b). D'autre part, suite à l'altération du combustible en présence de sidérite (expérience 2), les caractérisations de surface du combustible par MEB-EDS ont révélé la présence de Fe(III) précipité sur la surface par exemple dans les fissures (Figure V-31c). Ces résultats similaires aux nôtres suggèrent donc un comportement semblable entre les combustibles UOx et MOx irradiés.



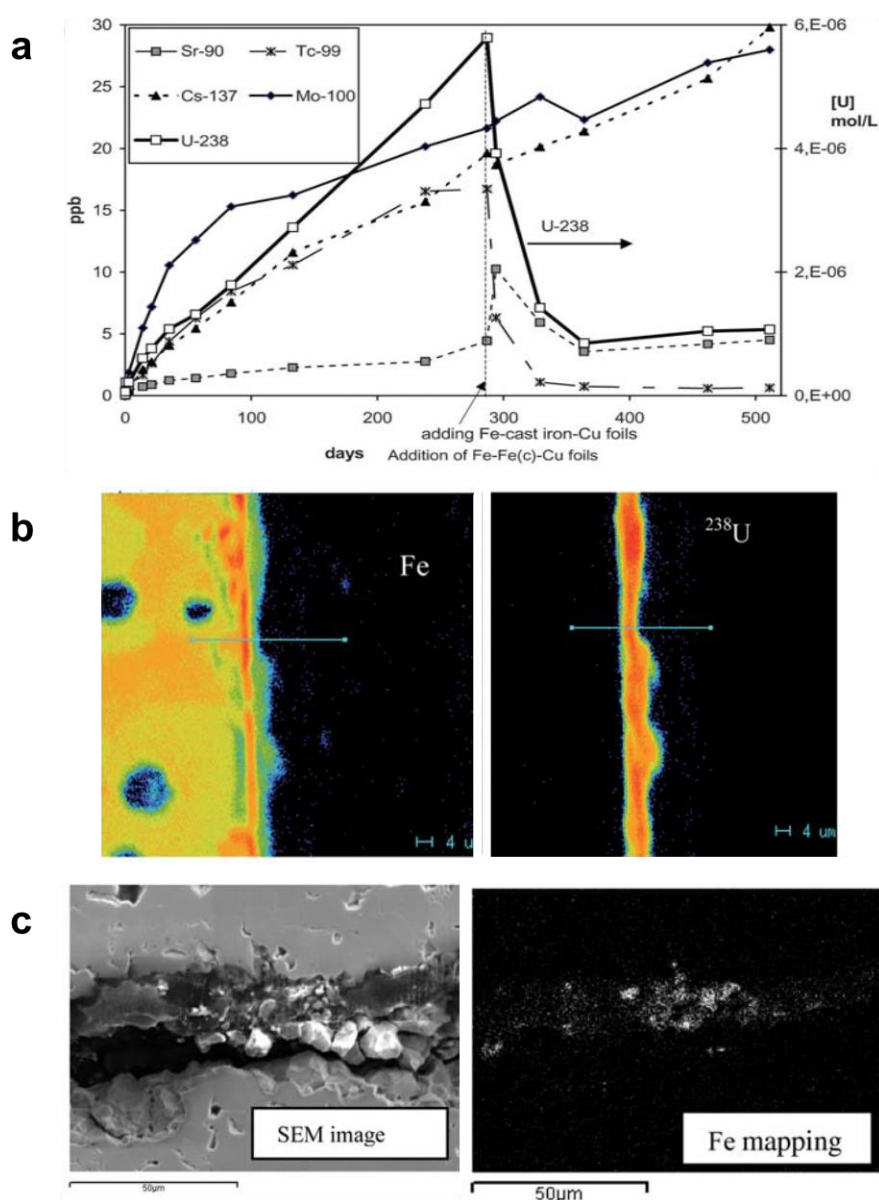


Figure V-31 : Résultats de l'étude de l'altération de combustible  $\text{UO}_x$  irradié (taux de combustion à  $47 \text{ GWj.t}^{-1}$ ) en eau carbonatée en présence de fer menée par Cui et al. [176]. a) Evolution des concentrations en  $^{238}\text{U}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{100}\text{Mo}$ ,  $^{237}\text{Np}$  et  $^{239}\text{Pu}$  lors de l'altération en eau carbonatée avant et après introduction de coupons métalliques (fer pur, fonte et cuivre pur). La concentration en  $^{238}\text{U}$  est donnée en  $\text{mol.L}^{-1}$  sur l'axe de droite. La ligne verticale en pointillés indique le moment de l'insertion des coupons métalliques. b) Cartographies élémentaires SIMS de Fe et  $^{238}\text{U}$  sur la section du coupon de fonte corrodé en présence de combustible. c) Micrographie MEB et analyse EDS du fer associée montrant la précipitation d'oxyde de fer dans les fissures du combustible irradié altéré dans une solution saturée en  $\text{FeCO}_3$ .

## 4. CONCLUSIONS DU CHAPITRE

Ce chapitre a traité de l'altération des combustibles MOx 7% et MOx 47 en conditions environnementales.

Les expériences de lixiviation de MOx 7% en eau carbonatée ont démontré que la matrice UO<sub>2</sub> du MOx se dissout préférentiellement aux amas enrichis en plutonium même si ces derniers s'oxydent néanmoins. Elles ont également permis de quantifier la dissolution oxydante du MOx 7%.

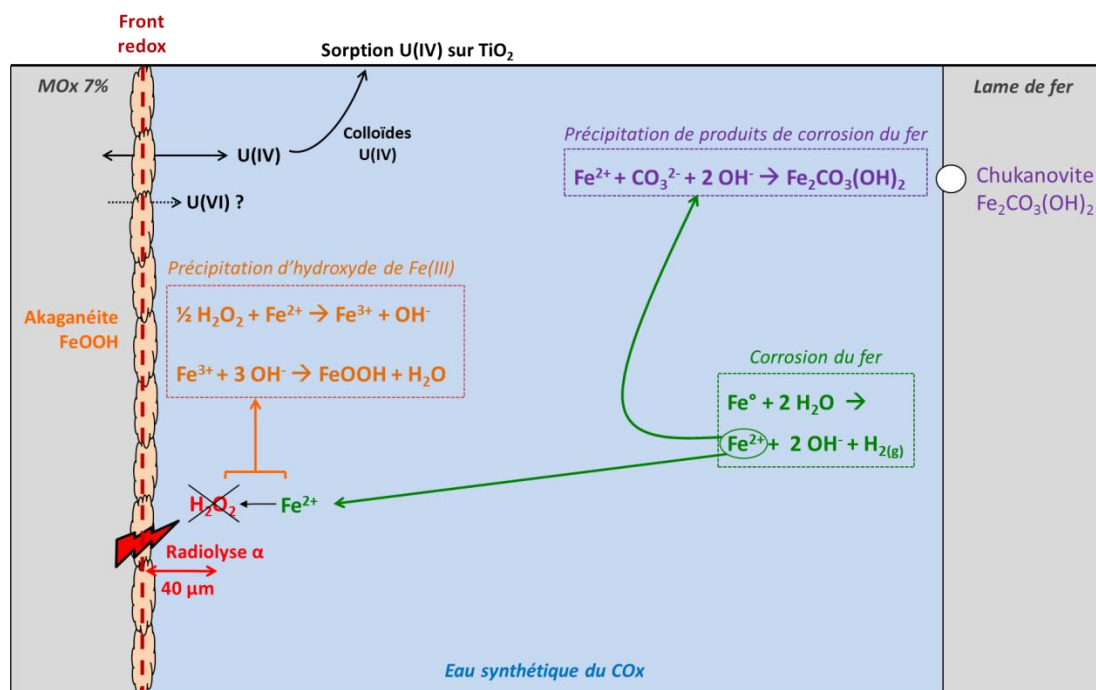
En eau synthétique du COx, l'altération du MOx 7% est inhibée par rapport à l'eau carbonatée. L'hypothèse privilégiée pour expliquer ce phénomène est la sorption d'un ou plusieurs éléments de l'eau synthétique du COx (tels que Si ou Ca) sur la surface du MOx 7% entraînant un blocage d'une étape de la dissolution oxydante. La précipitation d'une phase secondaire d'uranyte à base de Si et/ou Ca de type haiweeite n'est pas exclue même si elle n'est pas démontrée par les caractérisations de surface réalisées.

Enfin, en eau synthétique du COx en présence de fer, la dissolution oxydante est très fortement inhibée grâce à la consommation des molécules de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produites par radiolyse par les ions Fe<sup>2+</sup> issus de la corrosion anoxique de la lame de fer. Cette réaction mène à la précipitation d'une couche d'hydroxyde de Fe(III) (FeOOH) recouvrant la surface des pastilles de MOx 7% et pouvant former une barrière chimique et éventuellement physique vis-à-vis de la dissolution oxydante du combustible. Ce mécanisme d'altération du MOx 7% en eau synthétique du COx en présence de fer est résumé sur la Figure V-32a.

En revanche, le mécanisme d'altération de MOx 47 en eau synthétique du COx en présence de fer est différent de celui du MOx 7% comme le montre la Figure V-32b. Dans le cas du MOx 47, le front redox situé à la surface du combustible dans le cas du MOx 7% est déplacé dans la solution homogène. La précipitation de Fe(III) a alors lieu principalement dans la solution et la dissolution oxydante du MOx 47 se poursuit. Cette étude met donc en évidence l'importance du type d'irradiation (alpha/gamma) sur le positionnement du front redox menant dans un cas à la dissolution oxydante du combustible (MOx 47, irradiation gamma) ou à sa forte inhibition (MOx 7%, irradiation alpha).



a



b

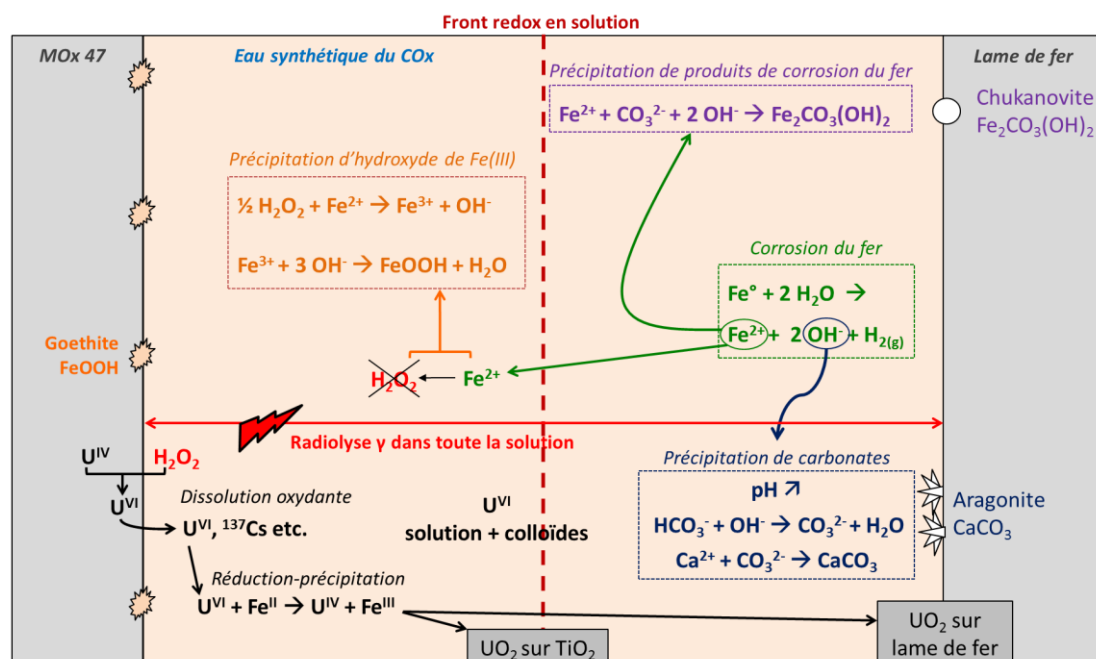


Figure V-32 : Mécanismes d'altération en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer : a) cas du MOx 7%, b) cas du MOx 47.

# **VI. DISCUSSION GENERALE, CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES**



## 1. INFLUENCE DES CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES SUR LA DISSOLUTION OXYDANTE

L'objectif de cette thèse était d'étudier l'effet de conditions environnementales attendues dans un stockage géologique sur la dissolution oxydante de la matrice (U,Pu)O<sub>2</sub> des combustibles UOx et MOx. Pour cela, des expériences de lixiviation ont été menées sur différents matériaux : d'une part des matériaux modèles pour simuler le champ d'irradiation alpha d'un combustible UOx après différents temps de décroissance radioactive (50 ans et 10000 ans), et d'autre part du combustible MOx représentant le matériau réel non irradié ou irradié en réacteur. L'influence de divers milieux a été étudiée avec une démarche de complexification progressive : l'eau carbonatée, l'eau synthétique du COx, et l'eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer.

### 1.1. Cas des UO<sub>2</sub> dopés en émetteurs alpha

Les résultats des études du comportement des UO<sub>2</sub> dopés en émetteurs alpha en conditions environnementales sont résumés dans le Tableau VI-1.

Dans le cas des échantillons de faible activité alpha (UO<sub>2</sub> réf et UO<sub>2</sub> 10000 ans), on observe une absence de dissolution oxydante significative de la matrice UO<sub>2</sub> quel que soit le milieu de lixiviation et un contrôle des concentrations en uranium par la solubilité de UO<sub>2</sub>•xH<sub>2</sub>O(am).

Lorsque l'activité alpha est plus forte (UO<sub>2</sub> 50 ans) et en eau carbonatée, la dissolution oxydante de la matrice UO<sub>2</sub> et les relâchements en uranium se produisent sous contrôle cinétique sans processus d'inhibition. C'est également le cas en eau synthétique du COx, mais ce milieu a néanmoins un effet inhibiteur sur la dissolution oxydante. L'inhibition pourrait être due soit à la sorption d'un élément de l'eau du COx (par ex. Si) sur la surface de UO<sub>2</sub> bloquant une étape de la dissolution oxydante, soit à la précipitation d'une phase secondaire de type haiweeite (U-Ca-Si) pouvant former une couche protectrice. En présence de fer métallique, la dissolution oxydante est très fortement inhibée, voire stoppée, et les concentrations en uranium sont à nouveau contrôlées par la solubilité de UO<sub>2</sub>•xH<sub>2</sub>O(am). Ceci est dû à la consommation de la molécule H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> issue de la radiolyse alpha de l'eau par les ions Fe<sup>2+</sup> produit par la corrosion anoxique du fer, et menant à la précipitation d'un hydroxyde de Fe(III) sur UO<sub>2</sub>. Ce processus constitue globalement une barrière chimique et éventuellement physique contre la dissolution oxydante. Notons que dans nos expériences l'effet de Fe<sup>2+</sup>(aq) est très prépondérant sur celui de H<sub>2</sub>(g).

Des expériences avec du combustible UOx n'ont pas été réalisées dans cette thèse mais sont disponibles dans la littérature. Par exemple, lors de l'étude de l'altération de combustible UOx irradié (taux de combustion de 47 GWj.t<sup>-1</sup>) en eau carbonatée en présence de fer métallique, les traceurs de l'altération indiquent que la dissolution oxydante a lieu même en présence de fer [176].

Tableau VI-1 : Récapitulatif des principaux résultats concernant le comportement de  $\text{UO}_2$  dopés en émetteurs alpha en conditions environnementales.

	Eau carbonatée*	Eau synthétique du COx	Eau synthétique du COx + lame de fer
<b><math>\text{UO}_2</math> réf</b> activité $\alpha = 0,01$ $\text{MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$		Pas de dissolution oxydante significative.	
<b><math>\text{UO}_2</math> 10000 ans</b> activité $\alpha = 18$ $\text{MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$		Contrôle des concentrations en U par $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ .	
<b><math>\text{UO}_2</math> 50 ans</b> activité $\alpha = 385$ $\text{MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$	Contrôle cinétique : dissolution oxydante sous radiolyse $\alpha$ .	Contrôle cinétique : dissolution oxydante inhibée par sorption d'un élément sur $\text{UO}_2$ ou précipitation d'une phase U-Si-Ca.	Dissolution oxydante très fortement inhibée, voire supprimée. Contrôle des concentrations en U par $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ .

\* Les expériences en eau carbonatées ont été réalisées par Muzeau [2].

Afin de développer une approche complète, l'approche expérimentale a été couplée à la modélisation géochimique. Ce modèle de chimie-transport a été développé avec le code CHESS HYTEC et la base de donnée ThermoChimie. Il prend en compte les principaux mécanismes : la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par radiolyse à la surface de  $\text{UO}_2$ , la dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  produisant  $\text{O}_2$ , la dissolution de  $\text{UO}_2$  en fonction des concentrations en oxydants ( $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{O}_2$ ), la corrosion anoxique du fer, la complexation et le redox, la précipitation de phases secondaires et la diffusion des espèces dans le réacteur. Les cinétiques réactionnelles ont été introduites à partir de données de la littérature ou de calculs sur la production et la dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la corrosion anoxique du fer, et la dissolution de  $\text{UO}_2$  en milieux réducteur et oxydant. Ce modèle géochimique permet de reproduire correctement les observations expérimentales comme par exemple la concentration en uranium en solution, ou les précipitations de carbonates sur la lame de fer et d'hydroxydes de fer sur  $\text{UO}_2$ .

## 1.2. Cas du combustible MOx et comparaison avec le combustible UOx

Cette thèse est une contribution nouvelle et importante à l'évaluation du comportement de la matrice des combustibles MOx en conditions de stockage, encore très peu étudié à ce jour.

Les résultats des études menées sur combustible MOx non irradié (MOx 7%) ou irradié (MOx 47) sont résumés dans le Tableau VI-2. Ces résultats montrent que les mécanismes contrôlant les relâchements sont les mêmes d'une part pour le MOx 7%

et pour  $\text{UO}_2$  50 ans, et d'autre part pour les combustibles irradiés  $\text{UOx}$  et  $\text{MOx}$ . On observe pour le  $\text{MOx}$  7% un basculement d'un mécanisme de dissolution oxydante sous radiolyse alpha vers un mécanisme de contrôle par la solubilité de  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  en présence d'espèces électro-actives (fer). Le second résultat important révélé par l'étude du combustible  $\text{MOx}$  47 est le déplacement du front redox de la surface du combustible vers la solution à cause de la présence d'irradiation beta/gamma menant à la poursuite de la dissolution oxydante. L'hydroxyde de  $\text{Fe}(\text{III})$  précipite dans ce cas en solution et ne permet plus la formation d'une barrière chimique voire physique vis-à-vis de la dissolution oxydante.

Tableau VI-2 : Récapitulatif des principaux résultats concernant le comportement du combustible  $\text{MOx}$  MIMAS (non irradié ou irradié) en conditions environnementales.

	Eau carbonatée	Eau synthétique du COx	Eau synthétique du COx + lame de fer
<b>MOx 7%</b> activité $\alpha = \sim 1300$ $\text{MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$ + faible débit de dose $\beta\gamma$	Contrôle cinétique : dissolution oxydante sous radiolyse $\alpha$ .	Contrôle cinétique : dissolution oxydante inhibée par sorption d'un élément sur $\text{UO}_2$ ou précipitation d'une phase U-Si-Ca.	Dissolution oxydante très fortement inhibée voire supprimée. Contrôle des concentrations en U par $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ .
<b>MOx 47</b> activité $\alpha = \sim 2900$ $\text{MBq.g}_{\text{UO}_2}^{-1}$ + fort débit de dose $\beta\gamma$	Non réalisé dans cette thèse ni dans la littérature.	Contrôle cinétique : dissolution oxydante sous radiolyse $\alpha\beta\gamma$	Contrôle cinétique : dissolution oxydante se poursuit mais U reprécipite en $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ .

Au premier abord, il semble donc que le comportement du combustible  $\text{MOx}$  MIMAS soit très similaire à celui du combustible  $\text{UOx}$  comme suggéré par Ewing [28]. La Figure VI-1 montre par exemple que les séquences d'évolution des concentrations en uranium sont identiques pour le  $\text{MOx}$  7% et pour  $\text{UO}_2$  50 ans altérés en eau carbonatée, en eau synthétique du COx, et en eau synthétique du COx en présence de fer. En particulier, les concentrations en uranium sont très proches pour les deux matériaux dans le cas des altérations en eau du COx et en eau du COx en présence de fer.

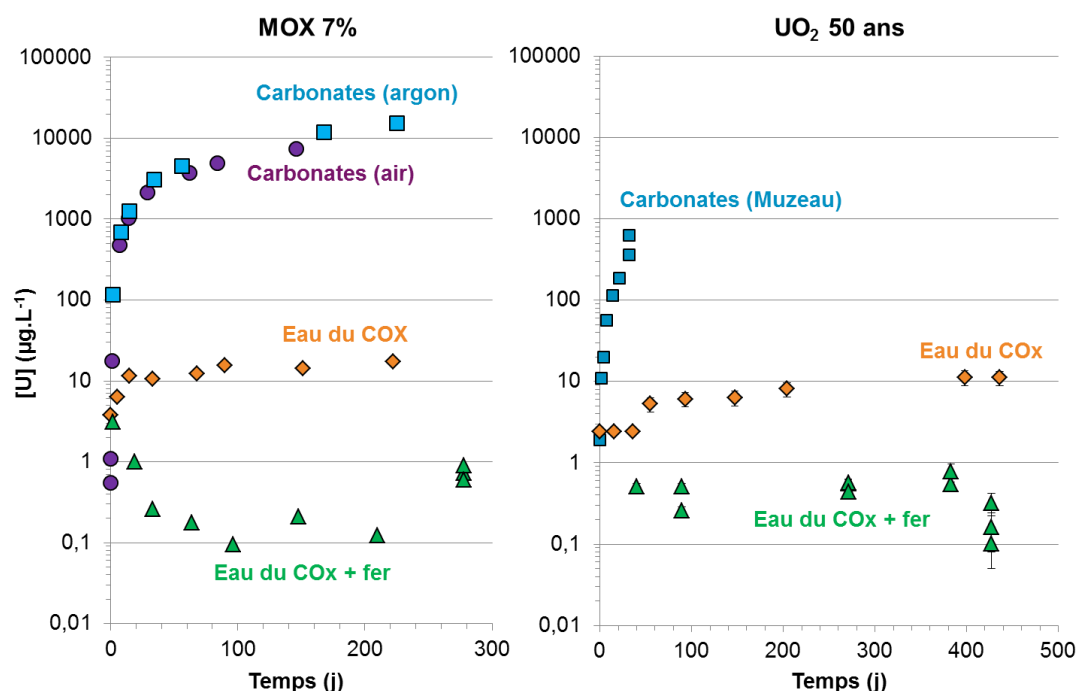


Figure VI-1 : Comparaison des évolutions des concentrations en uranium lors des altérations du MOx 7% et de UO<sub>2</sub> 50 ans en conditions environnementales.

Il y a cependant des spécificités dans l'étude des combustibles MOx MIMAS par rapport aux combustibles UOx.

Les combustibles MOx MIMAS contrairement aux combustibles UOx présentent une microstructure hétérogène composée de trois zones ayant des réactivités différentes : la matrice (U,Pu)O<sub>2</sub>, la zone d'enrobage et les amas enrichis en plutonium. Les études réalisées dans cette thèse à partir de MOx 7% altéré en eau carbonatée ont néanmoins montré que la matrice (U,Pu)O<sub>2</sub> des combustibles MOx se dissout préférentiellement. Les amas enrichis en Pu sont stabilisés vis-à-vis de la dissolution même s'ils sont sensibles à l'oxydation et malgré le champ d'irradiation localement plus élevé (présence de Pu).

D'autre part, il est possible de comparer les relâchements en uranium du MOx 7% (présentant l'activité d'un combustible MOx irradié à 47 GWj.t<sub>MLi</sub><sup>-1</sup> après 60 ans de décroissance radioactive) à ceux de UO<sub>2</sub> 50 ans (présentant l'activité d'un combustible UOx irradié à 47 GWj.t<sub>MLi</sub><sup>-1</sup> après 50 ans de décroissance radioactive) altéré en eau carbonatée [2] (Figure VI-2). Pour un taux de combustion identique et des durées de décroissance radioactive proches, le relâchement en uranium et la vitesse de dissolution apparente associée sont cinq fois plus élevés pour le MOx 7%, ce qui est cohérent avec son activité alpha supérieure due à la présence de plutonium.



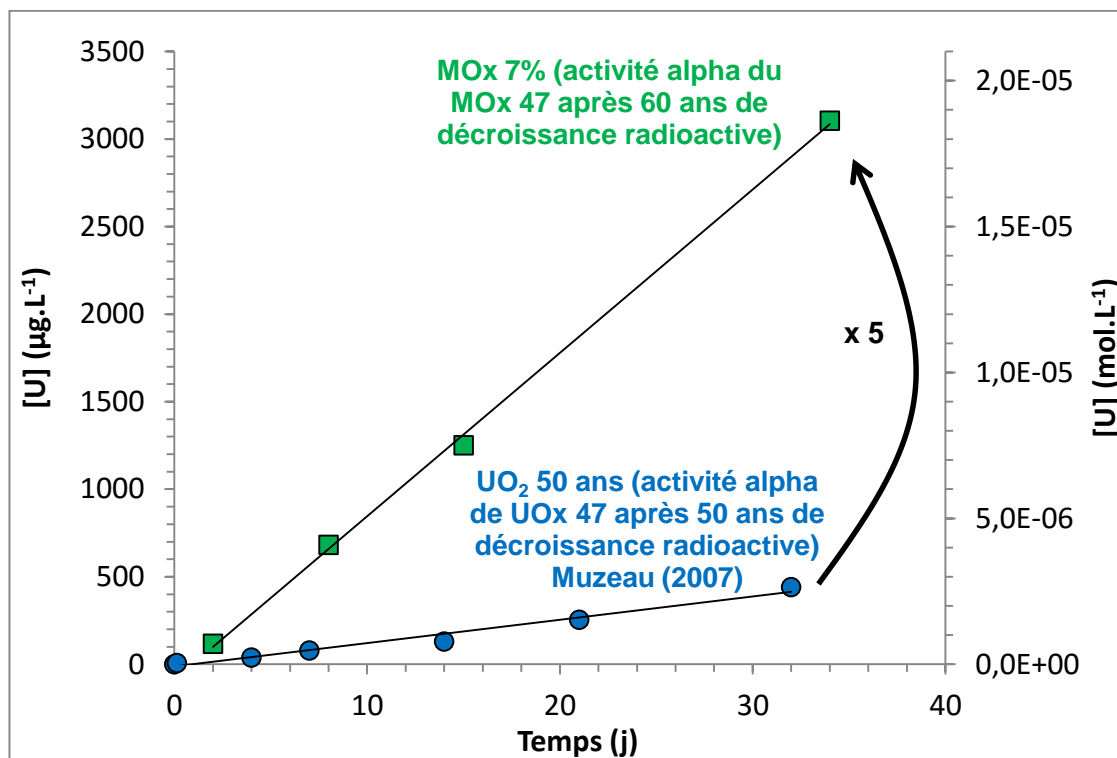


Figure VI-2 : Comparaison des relâchements en uranium lors de l'altération de  $\text{UO}_2$  50 ans et MOx 7% en eau carbonatée.  $\text{UO}_2$  50 ans possède l'activité alpha d'un combustible UOx irradié à  $47 \text{ GWj.t}_{\text{MLi}}^{-1}$  après 50 ans de décroissance radioactive. MOx 7% possède l'activité alpha d'un combustible MOx irradié à  $47 \text{ GWj.t}_{\text{MLi}}^{-1}$  après 60 ans de décroissance radioactive.

## 2. CONSEQUENCES DU COMPORTEMENT DE LA MATRICE $(\text{U,PU})\text{O}_2$ EN CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES POUR LE STOCKAGE GEOLOGIQUE

Le conteneur de stockage en acier est dimensionné pour que l'eau porale du site de stockage n'atteigne pas le combustible avant 10000 ans. A cette échéance de temps, l'activité alpha du combustible (UOx ou MOx) est non seulement dominante mais relativement faible. Il faut donc s'appuyer sur les expériences réalisées avec  $\text{UO}_2$  10000 ans, qui présente l'activité alpha d'un combustible UOx irradié à  $47 \text{ GWj.t}_{\text{MLi}}^{-1}$  après 10000 ans de stockage, pour estimer le comportement de la matrice du combustible dans le cas du stockage géologique. Les études menées sur  $\text{UO}_2$  10000 ans ont montré que quel que soit le milieu d'altération, il n'y a pas de dissolution oxydante significative de ce matériau car son activité alpha est faible et inférieure à un seuil d'activité au-dessous duquel la dissolution est contrôlée par la solubilité de  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ . Ainsi, peu d'effet de la radiolyse sur la dissolution du combustible est attendu en conditions de stockage géologique.

D'autre part, les expériences réalisées avec  $\text{UO}_2$  50 ans ont révélé que le seuil en activité marquant la transition entre la dissolution oxydante sous radiolyse alpha (contrôle cinétique) vers un contrôle par la solubilité de  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  est déplacé vers les activités plus fortes en présence d'espèces électro-actives réductrices telles que le fer. Si l'on imagine un scénario où l'eau porale du site atteint le combustible entre 50 et 10000 ans après fermeture du stockage, on s'attendrait également à peu ou pas de dissolution oxydante du combustible.

Dans le cas des études réalisées avec du combustible irradié, le mécanisme d'altération est très différent puisque le déplacement du front redox au-delà de la surface du combustible du fait de l'activité  $\beta\gamma$  supplémentaire entraîne la poursuite de la dissolution oxydante. Ceci montre donc que les études réalisées sur matériau réel (combustible irradié), même si elles sont importantes pour considérer la chimie et la structure complète du combustible, ne sont pas extrapolables sur le long terme. Cela justifie donc notre démarche de double approche à l'aide de matériaux réels et modèles simulant l'activité  $\alpha$  pour mieux estimer et discriminer l'effet du champ d'irradiation alpha attendu en stockage.

### 3. PERSPECTIVES

Différentes perspectives peuvent être envisagées. Elles sont détaillées par type de perspective : expérimentale, technique et de modélisation.

D'un point de vue expérimental, l'effet inhibiteur de l'eau synthétique du COx est à préciser car les techniques mises en œuvre ne permettent pas de conclure clairement sur le mécanisme d'inhibition (sorption ou très faible précipitation de surface). Par ailleurs, l'effet de l'eau porale naturelle du COx serait à approfondir car certaines études ont montré des différences entre l'utilisation d'une eau naturelle et celle d'une eau synthétique [37]. Enfin, il serait intéressant de poursuivre les études en conditions environnementales d'un stockage en testant l'effet d'autres phases à base de fer susceptibles d'apparaître après corrosion du conteneur en acier (comme la sidérite, la magnétite ...), celui de la température ou de celui de l'argilite du COx.

En modélisation, différents mécanismes supplémentaires seraient intéressants à intégrer dans le modèle géochimique. La variation de la constante cinétique de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par radiolyse en fonction de l'activité alpha tenant compte du seuil de coupure avec passage du contrôle par la solubilité à un contrôle cinétique, ou la prise en compte d'une constante de dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  plus réaliste sont des perspectives importantes. Concernant le fer, des cinétiques sont à ajouter sur les réactions  $\text{Fe(II)} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{OH}^-$  ou  $\text{U(VI)} + \text{Fe(II)} \rightarrow \text{U(IV)} + \text{Fe(III)}$  ainsi que sur la précipitation des produits de corrosion du fer. Le rôle de ces produits de corrosion du fer vis-à-vis de la consommation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est également à préciser. D'autres paramètres tels que la température, la présence d'autres réducteurs (ex : sulfures) ou l'argilite pourraient aussi être pris en compte dans le modèle. La modélisation des combustibles MOx MIMAS reste à développer mais nécessite au préalable l'obtention expérimentale de constantes cinétiques différentes selon les

zones du combustible (matrice/amas). Enfin, mentionnons qu'un avantage complémentaire du modèle géochimique est qu'il est directement intégrable aux modélisations couplées de l'évolution des matériaux du champ proche et de migration de radionucléides en stockage. Dans un autre contexte, il pourrait être aussi intéressant d'appliquer le modèle développé au cas des piscines d'entreposage.

Sur le plan technique, la fabrication d'un matériau de type  $\text{UO}_2$  dopé en émetteurs alpha contenant un traceur de l'altération serait très pertinente car elle permettrait de conclure sur la présence ou non de dissolution oxydante, même en cas de re-précipitation de l'uranium en  $\text{UO}_2$  (ex : cas de la présence de fer). Des techniques/caractérisations seraient également à développer pour mieux appréhender la surface des échantillons importante pour le calcul de vitesses de dissolution. Dans le cas des combustibles  $\text{MOx}$ , une méthodologie plus adaptée à son caractère hétérogène serait à mettre en place tant du point de vue expérimental que de la modélisation. Par exemple, des expériences à l'aide de solutions solides  $(\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x)\text{O}_2$  à différentes teneurs en Pu (comme les combustibles  $\text{MOx}$  dit « Gigondas ») seraient utiles pour représenter et étudier séparément les zones matrice ou amas du combustible  $\text{MOx}$  MIMAS et obtenir ainsi des constantes pour la modélisation.



# **REFERENCES**

# **BIBLIOGRAPHIQUES**



- [1] ANDRA (2005). Dossier 2005 Argile. Synthèse. Evaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse. Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (ANDRA), Chatenay-Malabry, France.
- [2] Muzeau, B. (2007). Mécanismes d'altération sous eau du combustible irradié de type UOx. Thèse de Doctorat, Université Paris XI Orsay, France.
- [3] Jegou, C., Gennisson, M., Peugeot, S., Desgranges, L., Guimbretiere, G., Magnin, M., Talip, Z., Simon, P. (2015). "Raman micro-spectroscopy of UOx and MOx spent nuclear fuel characterization and oxidation resistance of the high burn-up structure." *Journal of Nuclear Materials*, 458, 343-349.
- [4] Dehaut, T. (1999). Le combustible nucléaire et son état physicochimique à la sortie des réacteurs Commissariat à l'Energie Atomique, France, Rapport CEA-R-5923.
- [5] Ferry, C., Poinssot, C., Broudic, V., Cappelaere, C., Desgranges, L., Garcia, P., Jegou, C., Lovera, P., Marimbeau, P., Piron, J-P., Poulesquen, A., Roudil, D., Gras, J-M., Bouffioux, P. (2005). Synthesis on the spent fuel long term evolution. Commissariat à l'Energie Atomique, France, Rapport CEA-R-6084.
- [6] Johnson, L. H., Garisto, N.C., Stroes-Gascoyne, S. (1985). "Used fuel dissolution studies in Canada." *Waste Management* 85, 1.
- [7] Ekeröth, E., Roth, O., Jonsson, M. (2006). "The relative impact of radiolysis products in radiation induced oxidative dissolution of UO<sub>2</sub>." *Journal of Nuclear Materials*, 355, 1-3, 38-46.
- [8] Poinssot, C., Ferry, C., Kelm, M., Grambow, B., Martinez, A., Johnson, L., Andriambololona, Z., Bruno, J., Cachoir, C., Cavedon, J.M., Christensen, H., Corbel, C., Jegou, C., Lemmens, K., Loida, A., Lovera, P., Miserque, F., De Pablo, J., Poulesquen, A., Quinones, J., Spahiu, K., Wegen, D. (2005). Spent fuel stability under repository conditions - Final report of the European project. 5th euratom framework programme 1998-2002. France CEA, Contract n° FIKW-CT-2001-00192 SFS.
- [9] Rollin, S., Spahiu, K., Eklund, U. B. (2001). "Determination of dissolution rates of spent fuel in carbonate solutions under different redox conditions with a flow-through experiment." *Journal of Nuclear Materials*, 297, 3, 231-243.
- [10] Bruno, J., Casas, I., Puigdomenech, I. (1991). "The kinetics of dissolution of UO<sub>2</sub> under reducing conditions and the influence of an oxidized surface-layer (UO<sub>2+x</sub>) - Application of a continuous flow-through reactor." *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 55, 3, 647-658.



- [11] Shoesmith, D. W. (2000). "Fuel corrosion processes under waste disposal conditions." *Journal of Nuclear Materials*, 282, 1, 1-31.
- [12] Trocellier, P., Gallien, J. P., Cachoir, C. (1995). "Nuclear microprobe study of the leaching behavior of sintered  $\text{UO}_2$  in groundwater." *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 104, 1-4, 547-551.
- [13] Le Lous, K., Constantin, S., Paul, J. L., Sambugaro, D., Vernaz, E. (1998). Leaching of spent fuel and simulated fuel in the presence of environmental materials: Integral experiments. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXI*. I. G. McKinley and C. McCombie. Warrendale, Materials Research Society. 506, 191-198.
- [14] Ollila, K. (1992). "SIMFUEL dissolution studies in granitic groundwater." *Journal of Nuclear Materials*, 190, 70-77.
- [15] Rondinella, V. V., Matzke, H. (1996). "Leaching of SIMFUEL in simulated granitic water: Comparison to results in demineralized water." *Journal of Nuclear Materials*, 238, 1, 44-57.
- [16] Missana, T., Garcia-Gutierrez, M., Maffiotte, C. (2003). "Experimental and modeling study of the uranium (VI) sorption on goethite." *Journal of Colloid and Interface Science*, 260, 2, 291-301.
- [17] Moyes, L. N., Parkman, R. H., Charnock, J. M., Vaughan, D. J., Livens, F. R., Hughes, C. R., Braithwaite, A. (2000). "Uranium uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, muscovite, and mackinawite: An X-ray absorption spectroscopy study." *Environmental Science & Technology*, 34, 6, 1062-1068.
- [18] Villalobos, M., Trotz, M. A., Leckie, J. O. (2001). "Surface complexation modeling of carbonate effects on the adsorption of Cr(VI), Pb(II), and U(VI) on goethite." *Environmental Science & Technology*, 35, 19, 3849-3856.
- [19] Missana, T., Garcia-Gutierrez, M., Fernandez, V. (2003). "Uranium(VI) sorption on colloidal magnetite under anoxic environment: Experimental study and surface complexation modelling." *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 67, 14, 2543-2550.
- [20] Das, D., Sureshkumar, M. K., Koley, S., Mithal, N., Pillai, C. G. S. (2010). "Sorption of uranium on magnetite nanoparticles." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 285, 3, 447-454.
- [21] Scott, T. B., Allen, G. C., Heard, P. J., Randell, M. G. (2005). "Reduction of U(VI) to U(IV) on the surface of magnetite." *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 69, 24, 5639-5646.

- [22] Amme, M., Pehrman, R., Deutsch, R., Roth, O., Jonsson, M. (2012). "Combined effects of Fe(II) and oxidizing radiolysis products on  $\text{UO}_2$  and  $\text{PuO}_2$  dissolution in a system containing solid  $\text{UO}_2$  and  $\text{PuO}_2$ ." *Journal of Nuclear Materials*, 430, 1-3, 1-5.
- [23] Das, S. (2013). "Critical Review of Water Radiolysis Processes, Dissociation Products, and Possible Impacts on the Local Environment: A Geochemist's Perspective." *Australian Journal of Chemistry*, 66, 5, 522-529.
- [24] Carbol, P., Fors, P., Gouder, T., Spahlu, K. (2009). "Hydrogen suppresses  $\text{UO}_2$  corrosion." *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73, 15, 4366-4375.
- [25] Fors, P., Carbol, P., Van Winckel, S., Spahiu, K. (2009). "Corrosion of high burn-up structured  $\text{UO}_2$  fuel in presence of dissolved  $\text{H}_2$ ." *Journal of Nuclear Materials*, 394, 1, 1-8.
- [26] Cui, D. Q., Ekeröth, E., Fors, P., Spahiu, K. (2008). Surface mediated processes in the interaction of spent fuel or alpha-doped  $\text{UO}_2$  with  $\text{H}_2$ . *Actinides 2008 - Basic Science, Applications and Technology*. D. K. Shuh, B. W. Chung, T. Albrecht-Schmitt, T. Gouder and J. D. Thompson. 1104, 87-99.
- [27] Spahiu, K., Devoy, J., Cui, D. Q., Lundstrom, M. (2004). "The reduction of U(VI) by near field hydrogen in the presence of  $\text{UO}_2(\text{s})$ ." *Radiochimica Acta*, 92, 9-11, 597-601.
- [28] Ewing, R. C. (2015). "Long-term storage of spent nuclear fuel." *Nature Materials*, 14, 3, 252-257.
- [29] Serrano, J. A., Glatz, J. P., Toscano, E. H., Papaioannou, D., Barrero, J., Coquerelle, M. (1998). "Influence of low temperature air oxidation on the dissolution behaviour of  $\text{UO}_2$  and MOX spent fuel." *Journal of Alloys and Compounds*, 271, 573-576.
- [30] Jegou, C., Caraballo, R., De Bonfils, J., Broudic, V., Peugeot, S., Vercouter, T., Roudil, D. (2010). "Oxidizing dissolution of spent MOX47 fuel subjected to water radiolysis: Solution chemistry and surface characterization by Raman spectroscopy." *Journal of Nuclear Materials*, 399, 1, 68-80.
- [31] Glatz, J. P., Toscano, E. H., Pagliosa, G., Nicholl, A. (1995). "Influence of granite on the leaching behavior of different nuclear waste forms." *Journal of Nuclear Materials*, 223, 1, 84-89.
- [32] Carbol, P., Fors, P., Van Winckel, S., Spahiu, K. (2009). "Corrosion of irradiated MOX fuel in presence of dissolved  $\text{H}_2$ ." *Journal of Nuclear Materials*, 392, 1, 45-54.
- [33] Sunder, S., Shoesmith, D. W., Miller, N. H. (1995). Prediction of the oxidative dissolution rates of used nuclear fuel in a geological disposal vault due to the alpha-

radiolysis of water. Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII, Pts 1 and 2. T. Murakami and R. C. Ewing. 353, 617-624.

[34] Gray, W. J. (1988). Effect of surface oxidation, alpha radiolysis, and salt brine composition on spent fuel and UO<sub>2</sub> leaching performance: Salt Repository Project. PNL Technical Report, PNL/SRP-6689.

[35] Cobos, J., Havela, L., Rondinella, V. V., De Pablo, J., Gouder, T., Glatz, J. P., Carbol, P., Matzke, H. (2002). "Corrosion and dissolution studies of UO<sub>2</sub> containing alpha-emitters." *Radiochimica Acta*, 90, 9-11, 597-602.

[36] Cachoir, C., Lemmens, K. (2004). Static dissolution of alpha-doped UO<sub>2</sub> in Boom clay conditions: Preliminary results. Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVII. V. M. Oversby and L. O. Werme. 807, 59-64.

[37] Ollila, K., Myllykylä, E., Tanhua-Tyrkko, M., Lavonen, T. (2013). "Dissolution rate of alpha-doped UO<sub>2</sub> in natural groundwater." *Journal of Nuclear Materials*, 442, 1-3, 320-325.

[38] Beaugelin-Seiller, K., Fraysse, B., Roussel-Debet, S. (2002). Fiche radionucléide : Plutonium et environnement. France.

[39] Castelli, P. (2012). CALDERA (Mode Opérateur) : Outil de CALCul de DEcroissance RADIOactive. CEA, Marcoule, NT SGCS/L2ES 2012-04.

[40] Castelli, P. (2012). CALDERA (Notice Descriptive) : Outil de CALCul de DEcroissance RADIOactive. CEA, Marcoule, NT SGCS/L2ES 2012-05.

[41] Manzel, R., Walker, C. T. (2002). "EPMA and SEM of fuel samples from PWR rods with an average burn-up of around 100 MWd/kgHM." *Journal of Nuclear Materials*, 301, 2-3, 170-182.

[42] Pavageau, J. (2001). Chapter 4 - Spent nuclear fuel intrinsic data (SP1). Dans *Synthesis on the long term behavior of the spent nuclear fuel - Volume 1*. CEA Saclay, Report CEA-R-5958(E).

[43] Gaucher, E. C., Blanc, P., Bardot, F., Braibant, G., Buschaert, S., Crouzet, C., Gautier, A., Girard, J. P., Jacquot, E., Lassin, A., Negrel, G., Tournassat, C., Vinsot, A., Altmann, S. (2006). "Modelling the porewater chemistry of the Callovian-Oxfordian formation at a regional scale." *Comptes Rendus Geoscience*, 338, 12-13, 917-930.

[44] Tournassat, C., Blanc, P., Gaucher, E. (2008). Estimation de la composition de l'eau porale du Callovo-Oxfordien à 50, 70, 80 et 90°C. BRGM/ANDRA, BRGM/RP-56171-FR.

- [45] Vinsot, A., Mettler, S., Wechner, S. (2008). "In situ characterization of the Callovo-Oxfordian pore water composition." *Physics and Chemistry of the Earth*, 33, S75-S86.
- [46] Gu, B., Liang, L., Dickey, M. J., Yin, X., Dai, S. (1998). "Reductive precipitation of uranium(VI) by zero-valent iron." *Environmental Science & Technology*, 32, 21, 3366-3373.
- [47] Yan, S., Chen, Y., Xiang, W., Bao, Z., Liu, C., Deng, B. (2014). "Uranium(VI) reduction by nanoscale zero-valent iron in anoxic batch systems: The role of Fe(II) and Fe(III)." *Chemosphere*, 117, 625-630.
- [48] Grambow, B. (2010). MICADO Model Uncertainty for the Mechanism of Dissolution of Spent Fuel in Nuclear Waste Repository European Communities.
- [49] Hanson, B. D., Stout, R. B. (2004). Reexamining the dissolution of spent fuel: A comparison of different methods for calculating rates. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVIII*. J. M. Hanchar, S. StroesGascoyne and L. Browning. 824, 89-94.
- [50] Horlait, D., Claparede, L., Tocino, F., Clavier, N., Ravaux, J., Szenknect, S., Podor, R., Dacheux, N. (2014). "Environmental SEM monitoring of  $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$  mixed-oxide microstructural evolution during dissolution." *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 15, 5193-5203.
- [51] van der Lee, J., De Windt, L. (2002). CHESST Tutorial and Cookbook. Updated for version 3.0. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Fontainebleau, France, Technical Report n° LHM/RD/02/13.
- [52] van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., Goblet, P. (2003). "Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC." *Computers & Geosciences*, 29, 3, 265-275.
- [53] Giffaut, E., Grive, M., Blanc, P., Vieillard, P., Colas, E., Gailhanou, H., Gaboreau, S., Marty, N., Made, B., Duro, L. (2014). "Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie." *Applied Geochemistry*, 49, 225-236.
- [54] Guillaumont, R., Mompean, F. J., OECD. Nuclear Energy Agency. (2003). Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium. Nuclear Energy Agency, Organisation for Economic Co-Operation and Development, Amsterdam.
- [55] Finch, R., Murakami, T. (1999). "Systematics and Paragenesis of Uranium Minerals." *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 38, 91-179.

- [56] Mesbah, A., Szenknect, S., Clavier, N., Lozano-Rodriguez, J., Poinssot, C., Den Auwer, C., Ewing, R. C., Dacheux, N. (2015). "Coffinite,  $\text{USiO}_4$ , Is Abundant in Nature: So Why Is It So Difficult To Synthesize?" *Inorganic Chemistry*, 54, 14, 6687-6696.
- [57] Stieff, L. R., Stern, T. W., Sherwood, A. M. (1956). "Coffinite, a uranous silicate with hydroxyl substitution - A new mineral." *American Mineralogist*, 41, 9-10, 675-688.
- [58] Fayek, M., Janeczek, J., Ewing, R. C. (1997). "Mineral chemistry and oxygen isotopic analyses of uraninite, pitchblende and uranium alteration minerals from the Cigar Lake deposit, Saskatchewan, Canada." *Applied Geochemistry*, 12, 5, 549-565.
- [59] Eberly, P., Janeczek, J., Ewing, R. C. (1994). "Petrographic Analysis of Samples from the Uranium Deposit at Oklo, Republic of Gabon " *Radiochimica Acta*, 66, 7, 455-461.
- [60] Finch, R. J., Ewing, R. C. (1992). "The corrosion of uraninite under oxidizing conditions." *Journal of Nuclear Materials*, 190, 133-156.
- [61] Wronkiewicz, D. J., Bates, J. K., Wolf, S. F., Buck, E. C. (1996). "Ten-year results from unsaturated drip tests with  $\text{UO}_2$  at 90 degrees C: Implications for the corrosion of spent nuclear fuel." *Journal of Nuclear Materials*, 238, 1, 78-95.
- [62] Deditius, A. P., Utsunomiya, S., Ewing, R. C. (2007). "Alteration of  $\text{UO}_{2+x}$  under oxidizing conditions, Marshall Pass, Colorado, USA." *Journal of Alloys and Compounds*, 444, 584-589.
- [63] McBurney, T. C., Murdoch, J. (1959). "Haiweeite, a new uranium mineral from California." *American Mineralogist*, 44, 7-8, 839-843.
- [64] Decamarg, W. (1969). "Haiweeite, a new occurrence in Brazil." *American Mineralogist*, 54, 5-6, 966.
- [65] Krall, L., Sandstrom, B., Tullborg, E.-L., Evins, L. Z. (2015). "Natural uranium in Forsmark, Sweden: The solid phase." *Applied Geochemistry*, 59, 178-188.
- [66] Schindler, M., Fayek, M., Hawthorne, F. C. (2010). "Uranium-rich opal from the Nopal I uranium deposit, Pena Blanca, Mexico: Evidence for the uptake and retardation of radionuclides." *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 74, 1, 187-202.
- [67] Percy, E. C., Prikryl, J. D., Murphy, W. M., Leslie, B. W. (1994). "Alteration of uraninite from the Nopal I deposit, Pena Blanca District, Chihuahua, Mexico, compared to degradation of spent nuclear fuel in the proposed U.S. high-level nuclear waste repository at Yucca Mountain, Nevada." *Applied Geochemistry*, 9, 6, 713-732.

- [68] Wang, Z. M., Zachara, J. M., Gassman, P. L., Liu, C. X., Qafoku, O., Yantasee, W., Catalano, J. G. (2005). "Fluorescence spectroscopy of U(VI)-silicates and U(VI)-contaminated Hanford sediment." *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 69, 6, 1391-1403.
- [69] Clarens, F., De Pablo, J., Diez-Perez, I., Casas, I., Gimenez, J., Rovira, M. (2004). "Formation of studtite during the oxidative dissolution of  $\text{UO}_2$  by hydrogen peroxide: A SFM study." *Environmental Science & Technology*, 38, 24, 6656-6661.
- [70] Jegou, C., Muzeau, B., Broudic, V., Peugeot, S., Poulesquen, A., Roudil, D., Corbel, C. (2005). "Effect of external gamma irradiation on dissolution of the spent  $\text{UO}_2$  fuel matrix." *Journal of Nuclear Materials*, 341, 1, 62-82.
- [71] Hanson, B., McNamara, B., Buck, E., Friese, J., Jenson, E., Krupka, K., Arey, B. (2005). "Corrosion of commercial spent nuclear fuel. 1. Formation of studtite and metastudtite." *Radiochimica Acta*, 93, 3, 159-168.
- [72] Appelo, C. A. J., Postma, D. (2005). *Geochemistry, groundwater and pollution*. Balkema, Leiden, London.
- [73] Wolery, T. J. (1992). *EQ3/6, A Software Package for Geochemical Modeling of Aqueous Systems: Package Overview and Installation Guide (Version 7.0)*. Lawrence Livermore National Laboratory, USA, Technical report UCRL-MA-110662 PT I.
- [74] Kubatko, K. A. H., Helean, K. B., Navrotsky, A., Burns, P. C. (2003). "Stability of peroxide-containing uranyl minerals." *Science*, 302, 5648, 1191-1193.
- [75] Sattonnay, G., Ardois, C., Corbel, C., Lucchini, J. F., Barthe, M. F., Garrido, F., Gosset, D. (2001). "Alpha-radiolysis effects on  $\text{UO}_2$  alteration in water." *Journal of Nuclear Materials*, 288, 1, 11-19.
- [76] Grenthe, I., Wanner, H., Forest, I., Agency, O. N. E. (1992). *Chemical thermodynamics of uranium*. North-Holland, Amsterdam ; London.
- [77] Neck, V., Kim, J. I. (2001). "Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides." *Radiochimica Acta*, 89, 1, 1-16.
- [78] Parks, G. A., Pohl, D. C. (1988). "Hydrothermal solubility of uraninite." *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 52, 4, 863-875.
- [79] Bernhard, G., Geipel, G., Brendler, V., Nitsche, H. (1996). "Speciation of uranium in seepage waters of a mine tailing pile studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS)." *Radiochimica Acta*, 74, 87-91.

- [80] Kelly, S. D., Kemner, K. M., Brooks, S. C. (2007). "X-ray absorption spectroscopy identifies calcium-uranyl-carbonate complexes at environmental concentrations." *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 71, 4, 821-834.
- [81] Lee, J. Y., Yun, J. I. (2013). "Formation of ternary  $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$  and  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$  complexes under neutral to weakly alkaline conditions." *Dalton Transactions*, 42, 27, 9862-9869.
- [82] Dong, W., Brooks, S. C. (2006). "Determination of the formation constants of ternary complexes of uranyl and carbonate with alkaline earth metals ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , and  $\text{Ba}^{2+}$ ) using anion exchange method." *Environmental Science & Technology*, 40, 15, 4689-4695.
- [83] Kalmykov, S. N., Choppin, G. R. (2000). "Mixed  $\text{Ca}^{2+}/\text{UO}_2^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$  complex formation at different ionic strengths." *Radiochimica Acta*, 88, 9-11, 603-606.
- [84] Bernhard, G., Geipel, G., Reich, T., Brendler, V., Amayri, S., Nitsche, H. (2001). "Uranyl(VI) carbonate complex formation: Validation of the  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$  species." *Radiochimica Acta*, 89, 8, 511-518.
- [85] Neck, V., Altmaier, M., Fanghaenel, T. (2007). "Solubility of plutonium hydroxides/hydrous oxides under reducing conditions and in the presence of oxygen." *Comptes Rendus Chimie*, 10, 10-11, 959-977.
- [86] Neck, V., Altmaier, M., Fanghaenel, T. (2007). "Thermodynamic data for hydrous and anhydrous  $\text{PuO}_{2+x}(\text{s})$ ." *Journal of Alloys and Compounds*, 444, 464-469.
- [87] Lemire, R. (2001). *Chemical thermodynamics of neptunium and plutonium*. N. E. A. Data Bank, Elsevier, Amsterdam, Oxford.
- [88] David, D. (2001). *Analogues archéologiques et corrosion*. Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (ANDRA), Chatenay-Malabry, France.
- [89] Neff, D., Dillmann, P., Bellot-Gurlet, L., Beranger, G. (2005). "Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system." *Corrosion Science*, 47, 2, 515-535.
- [90] Saheb, M., Neff, D., Dillmann, P., Matthiesen, H., Foy, E. (2008). "Long-term corrosion behaviour of low-carbon steel in anoxic environment: Characterisation of archaeological artefacts." *Journal of Nuclear Materials*, 379, 1-3, 118-123.
- [91] Domenech, A., Lastras, M., Rodriguez, F., Osete, L. (2013). "Mapping of corrosion products of highly altered archeological iron using voltammetry of microparticles." *Microchemical Journal*, 106, 41-50.



- [92] Azoulay, I., Conforto, E., Refait, P., Remazeilles, C. (2013). "Study of ferrous corrosion products on iron archaeological objects by electron backscattered diffraction (EBSD)." *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 110, 2, 379-388.
- [93] Feron, D., Crusset, D., Gras, J. M. (2008). "Corrosion issues in nuclear waste disposal." *Journal of Nuclear Materials*, 379, 1-3, 16-23.
- [94] Catling, D. C., Moore, J. A. (2003). "The nature of coarse-grained crystalline hematite and its implications for the early environment of Mars." *Icarus*, 165, 2, 277-300.
- [95] Refait, P., Bourdoiseau, J. A., Jeannin, M., Nguyen, D. D., Romaine, A., Sabot, R. (2012). "Electrochemical formation of carbonated corrosion products on carbon steel in deaerated solutions." *Electrochimica Acta*, 79, 210-217.
- [96] De Combarieu, G., Barboux, P., Minet, Y. (2007). "Iron corrosion in Callovo-Oxfordian argillite: From experiments to thermodynamic/kinetic modelling." *Physics and Chemistry of the Earth*, 32, 1-7, 346-358.
- [97] Odziemkowski, M. S., Schuhmacher, T. T., Gillham, R. W., Reardon, E. J. (1998). "Mechanism of oxide film formation on iron in simulating groundwater solutions: Raman spectroscopic studies." *Corrosion Science*, 40, 2-3, 371-389.
- [98] Lee, C. T., Qin, Z., Odziemkowski, M., Shoesmith, D. W. (2006). "The influence of groundwater anions on the impedance behaviour of carbon steel corroding under anoxic conditions." *Electrochimica Acta*, 51, 8-9, 1558-1568.
- [99] Lee, T. R., Wilkin, R. T. (2010). "Iron hydroxy carbonate formation in zerovalent iron permeable reactive barriers: Characterization and evaluation of phase stability." *Journal of Contaminant Hydrology*, 116, 1-4, 47-57.
- [100] Azoulay, I., Remazeilles, C., Refait, P. (2012). "Determination of standard Gibbs free energy of formation of chukanovite and Pourbaix diagrams of iron in carbonated media." *Corrosion Science*, 58, 229-236.
- [101] De Windt, L., Schneider, H., Ferry, C., Catalette, H., Lagneau, V., Poinssot, C., Poulesquen, A., Jegou, C. (2006). "Modeling spent nuclear fuel alteration and radionuclide migration in disposal conditions." *Radiochimica Acta*, 94, 9-11, 787-794.
- [102] Lousada, C. M., Trummer, M., Jonsson, M. (2013). "Reactivity of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> towards different UO<sub>2</sub>-based materials: The relative impact of radiolysis products revisited." *Journal of Nuclear Materials*, 434, 1-3, 434-439.
- [103] Hiroki, A., LaVerne, J. A. (2005). "Decomposition of hydrogen peroxide at water-ceramic oxide interfaces." *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 8, 3364-3370.

- [104] Merino, J., Cera, E., Bruno, J., Quinones, J., Casas, I., Clarens, F., Gimenez, J., de Pablo, J., Rovira, M., Martinez-Esparza, A. (2005). "Radiolytic modelling of spent fuel oxidative dissolution mechanism. Calibration against  $\text{UO}_2$  dynamic leaching experiments." *Journal of Nuclear Materials*, 346, 1, 40-47.
- [105] Shoesmith, D. W., Sunder, S. (1992). "The prediction of nuclear-fuel ( $\text{UO}_2$ ) dissolution rates under waste-disposal conditions." *Journal of Nuclear Materials*, 190, 20-35.
- [106] Casas, I., Borrell, M., Sanchez, L., de Pablo, J., Gimenez, J., Clarens, F. (2008). "Determination of  $\text{UO}_2(\text{s})$  dissolution rates in a hydrogen peroxide medium as a function of pressure and temperature." *Journal of Nuclear Materials*, 375, 1, 151-156.
- [107] De Pablo, J., Casas, I., Clarens, F., El Aamrani, F., Rovira, M. (2001). The effect of hydrogen peroxide concentration on the oxidative dissolution of unirradiated uranium dioxide. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV*. K. P. Hart and G. R. Lumpkin. 663, 409-416.
- [108] Gimenez, J., Baraj, E., Torrero, M. E., Casas, I., dePablo, J. (1996). "Effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaClO}$  and  $\text{Fe}$  on the dissolution of unirradiated  $\text{UO}_2$  in  $\text{NaCl}$  5 mol.kg<sup>-1</sup>. Comparison with spent fuel dissolution experiments." *Journal of Nuclear Materials*, 238, 1, 64-69.
- [109] Torrero, M. E., Baraj, E., DePablo, J., Gimenez, J., Casas, I. (1997). "Kinetics of corrosion and dissolution of uranium dioxide as a function of pH." *International Journal of Chemical Kinetics*, 29, 4, 261-267.
- [110] Steward, S. A., Weed, H. C. (1994). Modeling of  $\text{UO}_2$  aqueous dissolution over a wide-range of conditions. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVII*. A. Barkatt and R. A. VanKonynenburg. 333, 409-416.
- [111] Casas, I., Gimenez, J., Depablo, J., Torrero, M. E. (1993). Dissolution of  $\text{UO}_2(\text{s})$  in  $\text{MgCl}_2$ -brines under different redox conditions. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVI*. C. G. Interrante and R. T. Pabalan. 294, 67-72.
- [112] Tait, J. C., Luht, J.M. (1997). "Dissolution rates of uranium from unirradiated  $\text{UO}_2$  and uranium and radionuclides from used CANDU fuel using the single-pass flow-through apparatus." *Ontario Hydro Report*, No. 06819-REP-01200-0006-ROO.
- [113] Jonsson, M., Ekeröth, E., Roth, O. (2004). Dissolution of  $\text{UO}_2$  by one- and two-electron oxidants. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVII*. V. M. Oversby and L. O. Werme. 807, 77-82.
- [114] Ulrich, K. U., Singh, A., Schofield, E. J., Bargar, J. R., Veeramani, H., Sharp, J. O., Bernier-Latmani, R., Giammar, D. E. (2008). "Dissolution of biogenic and

synthetic  $\text{UO}_2$  under varied reducing conditions." *Environmental Science & Technology*, 42, 15, 5600-5606.

[115] Dillmann, P., Neff, D. (2013). "Corrosion des objets archéologiques ferreux." *Techniques de l'ingénieur Corrosion et vieillissement: cas industriels*, base documentaire : TIB372DUO., ref. article : cor675.

[116] Saheb, M., Berger, P., Raimbault, L., Neff, D., Dillmann, P. (2012). "Investigation of iron long-term corrosion mechanisms in anoxic media using deuterium tracing." *Journal of Nuclear Materials*, 423, 1-3, 61-66.

[117] Neff, D., Dillmann, P., Descostes, M., Beranger, G. (2006). "Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: Estimation of the average corrosion rates involving analytical techniques and thermodynamic calculations." *Corrosion Science*, 48, 10, 2947-2970.

[118] Smart, N. R., Rance, A. P., Werme, L. O. (2008). "The effect of radiation on the anaerobic corrosion of steel." *Journal of Nuclear Materials*, 379, 1-3, 97-104.

[119] Rondinella, V. V., Matzke, H., Cobos, J., Wiss, T. (2000). "Leaching behaviour of  $\text{UO}_2$  containing alpha-emitting actinides." *Radiochimica Acta*, 88, 9-11, 527-531.

[120] Casas, I., Gimenez, J., Marti, V., Torrero, M. E., Depablo, J. (1994). "Kinetic studies of unirradiated  $\text{UO}_2$  dissolution under oxidizing conditions in batch and flow experiments." *Radiochimica Acta*, 66-7, 23-27.

[121] Latta, D. E., Mishra, B., Cook, R. E., Kemner, K. M., Boyanov, M. I. (2014). "Stable U(IV) Complexes Form at High-Affinity Mineral Surface Sites." *Environmental Science & Technology*, 48, 3, 1683-1691.

[122] Muzeau, B., Jegou, C., Delaunay, F., Broudic, V., Brevet, A., Catalette, H., Simoni, E., Corbel, C. (2009). "Radiolytic oxidation of  $\text{UO}_2$  pellets doped with alpha-emitters (Pu-238/239)." *Journal of Alloys and Compounds*, 467, 1-2, 578-589.

[123] Guo, X., Szenknect, S., Mesbah, A., Labs, S., Clavier, N., Poinssot, C., Ushakov, S. V., Curtius, H., Bosbach, D., Ewing, R. C., Burns, P. C., Dacheux, N., Navrotsky, A. (2015). "Thermodynamics of formation of coffinite,  $\text{USiO}_4$ ." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112, 21, 6551-6555.

[124] Eriksen, T. E., Ndalamba, P., Christensen, H., Bjergbakke, E. (1989). "Radiolysis of ground-water - Influence of carbonate and chloride on hydrogen-peroxide production." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Articles*, 132, 1, 19-35.

- [125] Cai, Z. L., Li, X. F., Katsumura, Y., Urabe, O. (2001). "Radiolysis of bicarbonate and carbonate aqueous solutions: Product analysis and simulation of radiolytic processes." *Nuclear Technology*, 136, 2, 231-240.
- [126] Huie, R. E., Clifton, C. L., Neta, P. (1991). "Electron-transfer reaction-rates and equilibria of the carbonate and sulfate radical-anions." *Radiation Physics and Chemistry*, 38, 5, 477-481.
- [127] Amme, M., Svedkauskaite, J., Bors, W., Murray, M., Merino, J. (2007). "A kinetic study of  $\text{UO}_2$  dissolution and  $\text{H}_2\text{O}_2$  stability in the presence of groundwater ions." *Radiochimica Acta*, 95, 12, 683-692.
- [128] Kelm, M., Pashalidis, I., Kim, J. I. (1999). "Spectroscopic investigation on the formation of hypochlorite by alpha radiolysis in concentrated NaCl solutions." *Applied Radiation and Isotopes*, 51, 6, 637-642.
- [129] Kirkegaard P., B. E., Olsen J.V. (2008). CHEMSIMUL: A chemical kinetics software package. Risø National Laboratory for Sustainable energy, Denmark, Risø-R-1630(EN).
- [130] Amme, M., de las Heras, L., Betti, M., Lang, H., Stockl, M. (2004). "Effects of colloidal and dissolved silica on the dissolution of  $\text{UO}_2$  nuclear fuel in groundwater leaching tests." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 261, 2, 327-336.
- [131] Ritherdon, B., Phelps, C., Neff, H., Sowder, A. G., Clark, S. B. (2003). "Stability of U(VI) solid phases in the  $\text{U(VI)}\text{-Ca}^{2+}\text{-SiO}_2\text{-OH}$  system." *Radiochimica Acta*, 91, 2, 93-96.
- [132] Deditius, A. P., Utsunomiya, S., Ewing, R. C. (2007). Alteration of coffinite ( $\text{USiO}_4$ ) under reducing and oxidizing conditions. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXX*. D. Dunn, C. Poinssot and B. Begg. 985, 47-52.
- [133] Wilson, C. N., Gray, W. J. (1990). Measurement of soluble nuclide dissolution rates from spent fuel. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII*. V. M. Oversby and P. W. Brown. 176, 489-498.
- [134] Cerrato, J. M., Barrows, C. J., Blue, L. Y., Lezama-Pacheco, J. S., Bargar, J. R., Giammar, D. E. (2012). "Effect of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  on  $\text{UO}_2$  Dissolution Rates." *Environmental Science & Technology*, 46, 5, 2731-2737.
- [135] Santos, B. G., Noel, J. J., Shoesmith, D. W. (2006). "The influence of calcium ions on the development of acidity in corrosion product deposits on SIMFUEL,  $\text{UO}_2$ ." *Journal of Nuclear Materials*, 350, 3, 320-331.

- [136] Amme, M., Wiss, T., Thiele, H., Boulet, P., Lang, H. (2005). "Uranium secondary phase formation during anoxic hydrothermal leaching processes of  $\text{UO}_2$  nuclear fuel." *Journal of Nuclear Materials*, 341, 2-3, 209-223.
- [137] Santos, B. G., Noel, J. J., Shoesmith, D. W. (2006). "The influence of silicate on the development of acidity in corrosion product deposits on SIMFUEL ( $\text{UO}_2$ )."
- Corrosion Science*, 48, 11, 3852-3868.
- [138] Neff, D. (2003). Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols. Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Compiègne, France.
- [139] Sousa, M. H., Rubim, J. C., Sobrinho, P. G., Tourinho, F. A. (2001). "Biocompatible magnetic fluid precursors based on aspartic and glutamic acid modified maghemite nanostructures." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 225, 1-2, 67-72.
- [140] de Faria, D. L. A., Lopes, F. N. (2007). "Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them?" *Vibrational Spectroscopy*, 45, 2, 117-121.
- [141] Remazeilles, C., Refait, P. (2007). "On the formation of beta- $\text{FeOOH}$  (akaganeite) in chloride-containing environments." *Corrosion Science*, 49, 2, 844-857.
- [142] Mavromatis, V., Montouillout, V., Noireaux, J., Gaillardet, J., Schott, J. (2015). "Characterization of boron incorporation and speciation in calcite and aragonite from co-precipitation experiments under controlled pH, temperature and precipitation rate." *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 150, 299-313.
- [143] Lee, S., Sin, D. H., Cho, K. (2015). " $\text{CaCO}_3$  Precipitation and Polymorph Forms During  $\text{CO}_2$  Sequestration from the Atmosphere: Effects of the Basic Buffer Components." *Crystal Growth & Design*, 15, 2, 610-616.
- [144] Schlegel, M. L., Bataillon, C., Brucker, F., Blanc, C., Pret, D., Foy, E., Chorro, M. (2014). "Corrosion of metal iron in contact with anoxic clay at 90 degrees C: Characterization of the corrosion products after two years of interaction." *Applied Geochemistry*, 51, 1-14.
- [145] Du, X., Boonchayaanant, B., Wu, W. M., Fendorf, S., Bargar, J., Criddle, C. S. (2011). "Reduction of Uranium(VI) by Soluble Iron(II) Conforms with Thermodynamic Predictions." *Environmental Science & Technology*, 45, 11, 4718-4725.

- [146] Liger, E., Charlet, L., Van Cappellen, P. (1999). "Surface catalysis of uranium(VI) reduction by iron(II)." *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 63, 19-20, 2939-2955.
- [147] Crane, R. A., Dickinson, M., Scott, T. B. (2015). "Nanoscale zero-valent iron particles for the remediation of plutonium and uranium contaminated solutions." *Chemical Engineering Journal*, 262, 319-325.
- [148] Grambow, B., Smailos, E., Geckeis, H., Muller, R., Hentschel, H. (1996). "Sorption and reduction of uranium(VI) on iron corrosion products under reducing saline conditions." *Radiochimica Acta*, 74, 149-154.
- [149] Cui, D. Q., Spahiu, K. (2002). "The reduction of U(VI) on corroded iron under anoxic conditions." *Radiochimica Acta*, 90, 9-11, 623-628.
- [150] O'Loughlin, E. J., Kelly, S. D., Cook, R. E., Csencsits, R., Kemner, K. M. (2003). "Reduction of Uranium(VI) by mixed iron(II)/iron(III) hydroxide (green rust): Formation of  $\text{UO}_2$  nanoparticles." *Environmental Science & Technology*, 37, 4, 721-727.
- [151] Eliet, V., Bidoglio, G. (1998). "Kinetics of the laser-induced photoreduction of U(VI) in aqueous suspensions of  $\text{TiO}_2$  particles." *Environmental Science & Technology*, 32, 20, 3155-3161.
- [152] Zhu, Z., Tao, L., Li, F. (2013). "Effects of dissolved organic matter on adsorbed Fe(II) reactivity for the reduction of 2-nitrophenol in  $\text{TiO}_2$  suspensions." *Chemosphere*, 93, 1, 29-34.
- [153] Poulesquen, A., Jegou, C., Peugeot, S. (2006). Determination of alpha dose rate profile at the  $\text{UO}_2$ /water interface. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIX*. P. Vanlsegghem. 932, 505-512.
- [154] Nielsen, F., Jonsson, M. (2006). "Geometrical alpha- and beta-dose distributions and production rates of radiolysis products in water in contact with spent nuclear fuel." *Journal of Nuclear Materials*, 359, 1-2, 1-7.
- [155] De Choudens-Sanchez, V., Gonzalez, L. A. (2009). "Calcite and aragonite precipitation under controlled instantaneous supersaturation: Elucidating the role of  $\text{CaCO}_3$  saturation state and Mg/Ca ratio on calcium carbonate polymorphism." *Journal of Sedimentary Research*, 79, 5-6, 363-376.
- [156] Niedermayr, A., Koehler, S. J., Dietzel, M. (2013). "Impacts of aqueous carbonate accumulation rate, magnesium and polyaspartic acid on calcium carbonate formation (6-40 degrees C)." *Chemical Geology*, 340, 105-120.
- [157] Boyd, V., Yoon, H., Zhang, C., Oostrom, M., Hess, N., Fouke, B., Valocchi, A. J., Werth, C. J. (2014). "Influence of  $\text{Mg}^{2+}$  on  $\text{CaCO}_3$  precipitation during subsurface

reactive transport in a homogeneous silicon-etched pore network." *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 135, 321-335.

[158] Sunagawa, I., Takahashi, Y., Imai, H. (2007). "Strontium and aragonite-calcite precipitation." *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 102, 3, 174-181.

[159] Gimenez, J., Molera, M., Casas, I., Torrero, M. E., de Pablo, J. (1998). Kinetics of reduction and precipitation of U(VI) in the dissolution of  $\text{UO}_2(\text{s})$  under anoxic conditions in  $\text{NaCl}$   $5 \text{ mol.kg}^{-1}$  influence of metallic iron. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management Xxi*. I. G. McKinley and C. McCombie. 506, 115-121.

[160] Romaine, A., Sabot, R., Jeannin, M., Necib, S., Refait, P. (2013). "Electrochemical synthesis and characterization of corrosion products on carbon steel under argillite layers in carbonated media at 80 degrees C." *Electrochimica Acta*, 114, 152-158.

[161] Pandarinathan, V., Lepkova, K., van Bronswijk, W. (2014). "Chukanovite ( $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ) identified as a corrosion product at sand-deposited carbon steel in  $\text{CO}_2$ -saturated brine." *Corrosion Science*, 85, 26-32.

[162] Cachoir, C., Carbol, P., Cobos-Sabate, J., Glatz, J. P., Grambow, B., Lemmens, K., Martinez-Esparza, A., Menecart, T., Ronchi, C., Rondinella, V. V., Serrano-Purroy, D., Spahiu, K., Wegen, D. H., Wiss, T. (2005). Effect of alpha irradiation field on long-term corrosion rates of spent fuel.

[163] Olsson, M., Jakobsson, A. M., Albinsson, Y. (2003). "Sorption of Pu(VI) onto  $\text{TiO}_2$ ." *Journal of Colloid and Interface Science*, 266, 2, 269-275.

[164] Olsson, M., Nilsson, H., Jakobsson, A. M., Albinsson, Y. (2003). Sorption of Pu(III-IV) onto  $\text{TiO}_2$ : A preliminary study. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVI*. R. J. Finch and D. B. Bullen. 757, 517-522.

[165] Gracheva, N. N., Romanchuk, A. Y., Smirnov, E. A., Meledina, M. A., Garshev, A. V., Shirshin, E. A., Fadeev, V. V., Kalmykov, S. N. (2014). "Am(III) sorption onto  $\text{TiO}_2$  samples with different crystallinity and varying pore size distributions." *Applied Geochemistry*, 42, 69-76.

[166] Sunder, S. (1998). "Calculation of radiation dose rates in a water layer in contact with used CANDU  $\text{UO}_2$  fuel." *Nuclear Technology*, 122, 2, 211-221.

[167] Pehrman, R., Trummer, M., Lousada, C. M., Jonsson, M. (2012). "On the redox reactivity of doped  $\text{UO}_2$  pellets - Influence of dopants on the  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition mechanism." *Journal of Nuclear Materials*, 430, 1-3, 6-11.



- [168] Casas, I., de Pablo, J., Clarens, F., Gimenez, J., Merino, J., Bruno, J., Martinez-Esparza, A. (2009). "Combined effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{HCO}_3^-$  on  $\text{UO}_2(\text{s})$  dissolution rates under anoxic conditions." *Radiochimica Acta*, 97, 9, 485-490.
- [169] Jegou, C., Caraballo, R., Peugeot, S., Roudil, D., Desgranges, L., Magnin, M. (2010). "Raman spectroscopy characterization of actinide oxides ( $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y$ ) $\text{O}_2$  Resistance to oxidation by the laser beam and examination of defects." *Journal of Nuclear Materials*, 405, 3, 235-243.
- [170] Desgranges, L., Baldinozzi, G., Simon, P., Guimbretiere, G., Canizares, A. (2012). "Raman spectrum of  $\text{U}_4\text{O}_9$ : a new interpretation of damage lines in  $\text{UO}_2$ ." *Journal of Raman Spectroscopy*, 43, 3, 455-458.
- [171] Ulrich, K.-U., Ilton, E. S., Veeramani, H., Sharp, J. O., Bernier-Latmani, R., Schofield, E. J., Bargar, J. R., Giammar, D. E. (2009). "Comparative dissolution kinetics of biogenic and chemogenic uraninite under oxidizing conditions in the presence of carbonate." *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73, 20, 6065-6083.
- [172] He, H. M., Shoesmith, D. (2010). "Raman spectroscopic studies of defect structures and phase transition in hyper-stoichiometric  $\text{UO}_{2+x}$ ." *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 28, 8108-8117.
- [173] Gray, W. J., Strachan, D. M. (1991).  $\text{UO}_2$  matrix dissolution rates and grain-boundary inventories of Cs, Sr and Tc in spent LWR fuel.
- [174] Müller, K., Foerstendorf, H., Meusel, T., Brendler, V., Lefevre, G., Comarmond, M. J., Payne, T. E. (2012). "Sorption of U(VI) at the  $\text{TiO}_2$ -water interface: An in situ vibrational spectroscopic study." *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 76, 191-205.
- [175] Wazne, M., Meng, X., Korfiatis, G. P., Christodoulatos, C. (2006). "Carbonate effects on hexavalent uranium removal from water by nanocrystalline titanium dioxide." *Journal of Hazardous Materials*, 136, 1, 47-52.
- [176] Cui, D. Q., Low, J., Spahiu, K. (2011). "Environmental behaviors of spent nuclear fuel and canister materials." *Energy & Environmental Science*, 4, 7, 2537-2545.
- [177] Radwan, J. (2011). "MOP Altération des CU en conditions de Stockage." Note technique CEA DEN, NT DPC/SECR 11-043 indice A.

# ANNEXES



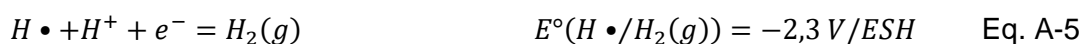
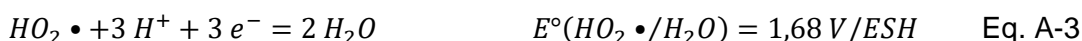
## ANNEXE 1 : LES ESPECES RADIOLYTIQUES

Les espèces radiolytiques  $H_2O_2$ ,  $HO_2^\bullet$ ,  $OH^\bullet$ ,  $H^\bullet$ ,  $O^\bullet$ ,  $HO_2^-$ ,  $O_2^-$  ont été initialement intégrées dans la base de données en vue d'un couplage avec le logiciel CHEMSIMUL qui permet de calculer des concentrations d'espèces radiolytiques produites par radiolyse de l'eau pour une activité donnée. Ainsi, les concentrations de ces espèces calculées avec CHEMSIMUL pourraient être insérées en données d'entrée dans CHESS.

$H_2O_2$ ,  $HO_2^\bullet$ ,  $OH^\bullet$ ,  $H^\bullet$ ,  $O^\bullet$ ,  $HO_2^-$ ,  $O_2^-$  seront respectivement notés  $H_2O_2(aq)$ ,  $HO_2(rad)$ ,  $OH(rad)$ ,  $H(rad)$ ,  $O[-]$ ,  $HO_2[-]$  et  $O_2[-]$  dans les bases de données.  $H_2O_2(aq)$ ,  $HO_2(rad)$ ,  $OH(rad)$ , et  $H(rad)$  sont des composantes de base placées dans les espèces redox et servant à écrire d'autres réactions, tandis que  $O[-]$ ,  $HO_2[-]$  et  $O_2[-]$  sont des espèces dérivées placées dans le champ des espèces aqueuses de la base de données.

Dans les bases de données fonctionnant avec le code de calcul CHESS, les réactions sont écrites dans le sens de la formation des espèces. Les équations de formation des espèces radiolytiques et leur  $\text{Log}(K)$  à 25°C entrés dans les bases de données sont donnés dans le Tableau A-1. Les  $\text{Log}(K)$  sont issus de Radwan. et al. [177] ou ont été calculés à partir :

- des potentiels standards des équations [177] :



- des formules :

$$\Delta rG^\circ = -n \cdot E^\circ \cdot F \quad \text{Eq. A-6}$$

$$K(T) = \exp\left(\frac{-\Delta rG^\circ}{RT}\right) \quad \text{Eq. A-7}$$

Avec :

- $n$  : nombre d' $e^-$  échangés ;
- $E^\circ$  : potentiel standard (V/ESH) ;
- $F$  : constante de Faraday = 96485 C.mol<sup>-1</sup> ;
- $T$  : température (K) ;
- constante des gaz parfaits  $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

- des équations complémentaires :

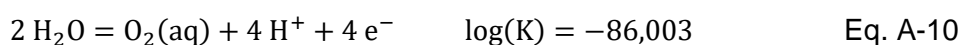
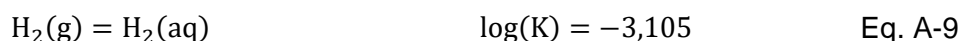


Tableau A-1 : Equations de formation des espèces radiolytiques et leur Log(K) à 25°C ajoutées dans la base de données.

Espèce	Equation	Log(K) à 25°C	Type de réaction
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (aq)	H <sub>2</sub> O + ½ O <sub>2</sub> (aq) = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (aq)	-17,1781	Redox species
OH•	¼ O <sub>2</sub> (aq) + ½ H <sub>2</sub> O = OH•	-26,6461	Redox species
HO <sub>2</sub> •	¾ O <sub>2</sub> (aq) + ½ H <sub>2</sub> O = HO <sub>2</sub> •	-20,6958	Redox species
H•	½ H <sub>2</sub> O = H• + ¼ O <sub>2</sub> (aq)	17,3793	Redox species
O•	OH• = O• + H <sup>+</sup>	-11,9	Aqueous species
HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (aq) = HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	-11,6	Aqueous species
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HO <sub>2</sub> • = O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	-4,8	Aqueous species

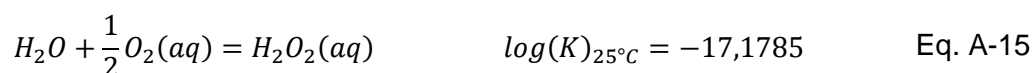
Un exemple de calcul est donné ici pour le cas du calcul de la constante de formation de l'espèce H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(aq). On dispose de l'équation Eq. A-2 dont on peut calculer le Log(K) comme décrit ci-dessous :

$$\Delta rG^\circ = -n \cdot E^\circ \cdot F = -2 \times 1,78 \times 96485 = -343486,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{Eq. A-12}$$

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta rG^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{343486,6}{8,314 \times 298,15}\right) = 1,51216 \cdot 10^{60} \quad \text{Eq. A-13}$$

$$\log(K)_{25^\circ\text{C}} = 60,17959721 \quad \text{Eq. A-14}$$

Cependant, dans les bases de données, les réactions redox ne sont pas écrites avec l'électron mais avec O<sub>2</sub>(aq). Il faut donc recombinaison les équations contenant un ou plusieurs électron(s) avec l'équation Eq. A-10 pour faire disparaître les e<sup>-</sup>. D'où, dans le cas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(aq) en recombinaison 1 fois Eq. A-2 et 0,5 fois Eq. A-10 on obtient :



L'espèce H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(aq) a donc été ajoutée dans la base de données dans le champ *redox-species* à partir de cette dernière équation. La Figure A-1 montre comment

ceci se traduit dans la base de données (la légère différence pour la valeur du  $\log(K)$  provient des arrondis qui ont été faits ici).

```
H2O2(aq) {  
  composition = 1 H2O, 0.5 O2(aq)  
  logK = -17.1781(25)  
  reference = calculé à partir de NT CEA J.Radwan 2011  
}
```

*Figure A-1 : Format sous lequel l'espèce  $H_2O_2(aq)$  a été ajoutée dans les bases de données.*

## ANNEXE 2 : REACTIONS RADIOLYTIQUES ET CONSTANTES CINÉTIQUES ASSOCIÉES CONSIDÉRÉES DANS LES CALCULS CHEMSIMUL

Tableau A-2 : Réactions radiolytiques en eau pure et constantes cinétiques associées

Réaction	Constante cinétique
Re1:OH+OH=H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5,5.10 <sup>9</sup>
Re2:OH+E[-]=OH[-]+H <sub>2</sub> O	3.10 <sup>10</sup>
Re3:OH+H=H <sub>2</sub> O	7.10 <sup>9</sup>
Re4:E[-]+HO <sub>2</sub> =HO <sub>2</sub> [-]+H <sub>2</sub> O	2,0.10 <sup>10</sup>
Re5:OH+O[-]=HO <sub>2</sub> [-]	1,8.10 <sup>10</sup>
Re6:OH+HO <sub>2</sub> =O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	6.10 <sup>9</sup>
Re7:OH+O <sub>2</sub> [-]=OH[-]+O <sub>2</sub>	1,0.10 <sup>10</sup>
Re8:OH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub> [-]+H[+]	2,7.10 <sup>7</sup>
Re9:OH+HO <sub>2</sub> [-]=HO <sub>2</sub> +OH[-]	7,5.10 <sup>9</sup>
Re10:OH+OH[-]=O[-]+H <sub>2</sub> O	1,2.10 <sup>10</sup>
Re11:OH+H <sub>2</sub> =H <sub>2</sub> O+H	4,0.10 <sup>7</sup>
Re12:E[-]+E[-]=2*OH[-]+H <sub>2</sub>	5,5.10 <sup>9</sup>
Re13:E[-]+H=OH[-]+H <sub>2</sub>	2,5.10 <sup>10</sup>
Re14:E[-]+O <sub>2</sub> [-]=HO <sub>2</sub> [-]+OH[-]	1,2.10 <sup>10</sup>
Re15:E[-]+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =OH+OH[-]+H <sub>2</sub> O	1,1.10 <sup>10</sup>
Re16:E[-]+H[+]=H+H <sub>2</sub> O	2,3.10 <sup>10</sup>
Re17:E[-]+O <sub>2</sub> =O <sub>2</sub> [-]+H <sub>2</sub> O	1,9.10 <sup>10</sup>
Re18:H+H=H <sub>2</sub>	5.10 <sup>9</sup>
Re19:H+HO <sub>2</sub> =H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,0.10 <sup>10</sup>
Re20:H+O <sub>2</sub> [-]=HO <sub>2</sub> [-]	2,0.10 <sup>10</sup>
Re21:H+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =OH+H <sub>2</sub> O	9,0.10 <sup>7</sup>
Re22:H+OH[-]=E[-]	2,2.10 <sup>7</sup>
Re23:H+O <sub>2</sub> =HO <sub>2</sub>	1,2.10 <sup>10</sup>
Re24:O[-]+H <sub>2</sub> O=OH+OH[-]	1,7.10 <sup>6</sup>
Re25:HO <sub>2</sub> =O <sub>2</sub> [-]+H[+]	8,0.10 <sup>5</sup>
Re26:HO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> =O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8,3.10 <sup>5</sup>
Re27:HO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> [-]=O <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> [-]	9,7.10 <sup>7</sup>
Re28:H+H <sub>2</sub> O=H <sub>2</sub> +OH	1.10 <sup>1</sup>
Re29:O <sub>2</sub> [-]+H[+]=HO <sub>2</sub>	5,1.10 <sup>10</sup>
Re30:HO <sub>2</sub> [-]+H[+]=H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,0.10 <sup>10</sup>
Re31:H <sub>2</sub> O=H[+]+OH[-]	2,6.10 <sup>-5</sup>
Re32:E[-]+H <sub>2</sub> O=H+OH[-]+H <sub>2</sub> O	1,9.10 <sup>1</sup>
Re33:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =HO <sub>2</sub> [-]+H[+]	3,56.10 <sup>-2</sup>
Re34:H[+]+OH[-]=H <sub>2</sub> O	1,43.10 <sup>11</sup>
Re128:O <sub>4</sub> =O <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	1.10 <sup>5</sup>



Tableau A-3 : Réactions radiolytiques et constantes cinétiques associées pour les carbonates

Réaction	Constante cinétique
Re41: $\text{H}^{+} + \text{CO}_3^{--} = \text{HCO}_3^{-}$	$5.10^{10}$
Re42: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^{+} + \text{HCO}_3^{-}$	$2.10^4$
Re43: $\text{H}^{+} + \text{HCO}_3^{-} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$5.10^{10}$
Re45: $\text{HCO}_3^{-} + \text{OH} = \text{CO}_3^{--} + \text{H}_2\text{O}$	$8,5.10^6$
Re46: $\text{CO}_3^{--} + \text{OH} = \text{CO}_3^{--} + \text{OH}^{-}$	$3,9.10^8$
Re47: $\text{HCO}_3^{-} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{CO}_3^{--}$	$4,4.10^4$
Re48: $\text{CO}_3^{--} + \text{CO}_3^{--} = \text{C}_2\text{O}_6^{--}$	$1,4.10^7$
Re49: $\text{CO}_3^{--} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CO}_3^{--} + \text{O}_2^{-} + \text{H}^{+} + \text{H}^{+}$	$9,8.10^5$
Re51: $\text{CO}_3^{--} + \text{O}_2^{-} = \text{CO}_3^{--} + \text{O}_2$	$4.10^8$
Re52: $\text{CO}_3^{--} + \text{CO}_2^{-} = \text{CO}_3^{--} + \text{CO}_2$	$3.10^8$
Re53: $\text{CO}_2^{-} + \text{CO}_2^{-} = \text{C}_2\text{O}_4^{--}$	$6,5.10^8$
Re54: $\text{CO}_2^{-} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}_2^{-}$	$2.10^9$
Re55: $\text{CO}_2^{-} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH}^{-} + \text{OH}$	$7,3.10^5$
Re56: $\text{CO}_2^{-} + \text{HCO}_3^{-} = \text{HCOO}^{-} + \text{CO}_3^{--}$	$1.10^3$
Re57: $\text{C}_2\text{O}_6^{--} = \text{C}_2\text{O}_4^{--} + \text{O}_2$	1
Re58: $\text{CO}_3^{--} + \text{C}_2\text{O}_4^{--} = \text{C}_2\text{O}_4^{-} + \text{CO}_3^{--}$	$3.10^3$
Re59: $\text{C}_2\text{O}_4^{--} + \text{OH} = \text{C}_2\text{O}_4^{-} + \text{OH}^{-}$	$7,7.10^6$
Re60: $\text{CO}_3^{--} + \text{HCOO}^{-} = \text{HCO}_3^{-} + \text{CO}_2^{-}$	$1,5.10^5$
Re61: $\text{HCOO}^{-} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2^{-}$	$3,2.10^9$
Re62: $\text{HCOO}^{-} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{CO}_2^{-}$	$2,1.10^8$
Re63: $\text{CO}_2 + \text{E}^{-} = \text{CO}_2^{-} + \text{H}_2\text{O}$	$7,7.10^9$
Re64: $\text{C}_2\text{O}_6^{--} + \text{H}_2\text{O} = \text{HO}_2^{-} + \text{OH}^{-} + \text{CO}_2 + \text{CO}_2$	$2.10^2$
Re65: $\text{C}_2\text{O}_4^{--} + \text{E}^{-} = \text{C}_2\text{O}_4^{--} + \text{H}_2\text{O}$	$3,1.10^7$
Re66: $\text{CO}_3^{--} + \text{E}^{-} = \text{CO}_3^{--} + \text{H}_2\text{O}$	$3,9.10^5$
Re67: $\text{CO}_3^{--} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2^{-} + \text{OH}^{-} + \text{OH}^{-}$	$1.10^{15}$
Re68: $\text{CO}_2^{-} + \text{E}^{-} = \text{CO}_2^{-} + \text{H}_2\text{O}$	$1.10^9$
Re69: $\text{CO}_2^{-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOO}^{-} + \text{OH}^{-}$	$1.10^{15}$
Re70: $\text{HCOO}^{-} + \text{E}^{-} = \text{HCOO}^{-} + \text{H}_2\text{O}$	$8.10^8$
Re71: $\text{HCOO}^{-} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2^{-} + \text{OH}^{-}$	$1.10^{15}$
Re72: $\text{CO}_2 + \text{E}^{-} = \text{CO}_2^{-} + \text{H}_2\text{O}$	$7,7.10^9$

Tableau A-4 : Réactions radiolytiques et constantes cinétiques associées pour les chlorures.

Réaction	Constante cinétique
Re81: $\text{OH} + \text{Cl}^{-} = \text{ClOH}^{-}$	$4,3.10^9$
Re82: $\text{OH} + \text{HClO} = \text{ClO} + \text{H}_2\text{O}$	$9.10^9$
Re83: $\text{E}^{-} + \text{Cl} = \text{Cl}^{-} + \text{H}_2\text{O}$	$1.10^{10}$
Re84: $\text{E}^{-} + \text{Cl}_2^{-} = 2\text{Cl}^{-} + \text{H}_2\text{O}$	$1.10^{10}$

---

Re85: $E[-] + ClOH[-] = Cl[-] + OH[-] + H_2O$	$1.10^{10}$
Re86: $E[-] + HClO = ClOH[-] + H_2O$	$5,3.10^{10}$
Re87: $E[-] + Cl_2 = Cl_2[-] + H_2O$	$1.10^{10}$
Re88: $E[-] + Cl_3[-] = Cl_2[-] + Cl[-] + H_2O$	$1.10^{10}$
Re89: $H + Cl = Cl[-] + H[+]$	$1.10^{10}$
Re90: $H + Cl_2[-] = 2 * Cl[-] + H[+]$	$8.10^9$
Re91: $H + ClOH[-] = Cl[-] + H_2O$	$1.10^{10}$
Re92: $H + Cl_2 = Cl_2[-] + H[+]$	$7.10^9$
Re93: $H + HClO = ClOH[-] + H[+]$	$1.10^{10}$
Re94: $H + Cl_3[-] = Cl_2[-] + Cl[-] + H[+]$	$1.10^{10}$
Re95: $HO_2 + Cl_2[-] = Cl[-] + HCl + O_2$	$4.10^9$
Re96: $HCl = Cl[-] + H[+]$	$5.10^5$
Re97: $HO_2 + Cl_2 = Cl_2[-] + H[+] + O_2$	$1.10^9$
Re98: $HO_2 + Cl_3[-] = Cl_2[-] + HCl + O_2$	$1.10^9$
Re99: $O_2[-] + Cl_2[-] = 2 * Cl[-] + O_2$	$1,2.10^{10}$
Re100: $O_2[-] + HClO = ClOH[-] + O_2$	$7,5.10^6$
Re101: $H_2O_2 + Cl_2[-] = 2 * HCl + O_2[-]$	$1,4.10^5$
Re102: $H_2O_2 + Cl_2 = HO_2 + Cl_2[-] + H[+]$	$1,9.10^2$
Re103: $H_2O_2 + HClO = HCl + H_2O + O_2$	$1,7.10^5$
Re104: $OH[-] + Cl_2[-] = ClOH[-] + Cl[-]$	$7,3.10^6$
Re105: $OH[-] + Cl_2 = HClO + Cl[-]$	$1.10^{10}$
Re106: $H[+] + ClOH[-] = Cl + H_2O$	$2,1.10^{10}$
Re107: $H_2O + Cl_2O_2 = HClO + ClO_2[-] + H[+]$	$2.10^2$
Re108: $H_2O + Cl_2O_2 = O_2 + HClO + HCl$	0
Re109: $H_2O + Cl_2O = HClO + HClO$	$1.10^2$
Re110: $H_2O + Cl_2O_4 = ClO_2[-] + ClO_3[-] + 2 * H[+]$	$1.10^2$
Re111: $H_2O + Cl_2O_4 = HClO + HCl + O_4$	$1.10^2$
Re112: $Cl[-] + Cl = Cl_2[-]$	$2,1.10^{10}$
Re113: $Cl[-] + ClOH[-] = Cl_2[-] + OH[-]$	$9.10^4$
Re114: $Cl[-] + HClO = Cl_2 + OH[-]$	$6.10^{-2}$
Re115: $Cl[-] + Cl_2 = Cl_3[-]$	$1.10^4$
Re116: $ClOH[-] = OH + Cl[-]$	$6,1.10^9$
Re117: $Cl_2[-] = Cl + Cl[-]$	$1,1e^5$
Re118: $Cl_2[-] + Cl_2[-] = Cl_3[-] + Cl[-]$	$7.10^9$
Re119: $Cl_3[-] = Cl_2 + Cl[-]$	$5.10^4$
Re120: $ClO + ClO = Cl_2O_2$	$1,5.10^{10}$
Re121: $ClO_2 + ClO_2 = Cl_2O_4$	$1.10^2$
Re122: $Cl_2O_2 + ClO_2[-] = ClO_3[-] + Cl_2O$	$1.10^2$
Re123: $OH + ClO_2[-] = ClO_2 + OH[-]$	$6,3.10^9$
Re124: $E[-] + ClO_3[-] = ClO_3[-] + H_2O$	0
Re125: $ClO_3[-] + H_2O = ClO_2 + OH[-] + OH[-]$	$1.10^{15}$
Re126: $E[-] + ClO_2[-] = ClO_2[-] + H_2O$	$4,5.10^{10}$
Re127: $ClO_2[-] + H_2O = ClO + OH[-] + OH[-]$	$1.10^5$

---

Tableau A-5 : Réactions de diffusion des espèces vers le « bulk » et constantes cinétiques associées.

Réaction	Constante cinétique (s <sup>-1</sup> )
Re35:H2=H2D	0,6
Re36:O2=O2D	0,25
Re37:H2O2=H2O2D	0,2875
Re38:OH=OHD	1,375
Re39:HO2[-]=HO2D[-]	0,875

Tableau A-6 : Coefficients de diffusion et épaisseur de diffusion des espèces.

Espèce	Coefficients de diffusion (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Epaisseur de diffusion (µm)
H <sub>2</sub>	4,8.10 <sup>-5</sup>	200
O <sub>2</sub>	2,0.10 <sup>-5</sup>	200
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,3.10 <sup>-5</sup>	200
OH	2,2.10 <sup>-5</sup>	40
HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,0.10 <sup>-5</sup>	29

Tableau A-7 : Rendements radiolytiques alpha et concentrations initiales des espèces prises en compte pour la modélisation CHEMSIMUL.

Rendements radiolytiques alpha notés G (molécules produites/100eV d'énergie déposée)		Concentrations initiales des espèces (mol.L <sup>-1</sup> )	
G(OH)	0,24	[H <sub>2</sub> O]	55,35
G(e <sup>-</sup> )	0,06	[H <sup>+</sup> ]	1.10 <sup>-7</sup>
G(H)	0,21	[OH <sup>-</sup> ]	1.10 <sup>-7</sup>
G(H <sub>2</sub> )	1,3	[O <sub>2</sub> ]	2,7.10 <sup>-11</sup>
G(H <sup>+</sup> )	0,06	[H <sub>2</sub> ]	2.10 <sup>-12</sup>
G(OH <sup>-</sup> )	0	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	2,4.10 <sup>-3</sup>
G(H <sub>2</sub> O)	-2,71	[Cl <sup>-</sup> ]	4,1.10 <sup>-2</sup>
G(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	0,985		
G(HO <sub>2</sub> )	0,22		

## ANNEXE 3 : FICHER CHESS : MODELISATION DE L'ALTERATION DE UO<sub>2</sub> 50 ANS EN EAU SYNTHETIQUE DU COX

```

volume = 155 ml
temp = 25 C
pH = 7.1
total Na[+] = 43.2 mmol/l
total K[+] = 1.04 mmol/l
total Ca[2+] = 8.5 mmol/l
total Mg[2+] = 5.4 mmol/l
total Sr[2+] = 0.21 mmol/l
total Cl[-] = 41 mmol/l
total SO4[2-] = 14.7 mmol/l
total HCO3[-] = 2.4 mmol/l
total H4(SiO4) = 0.31 mmol/l
total O2dcp(aq) = 1e-12 mol/l
total H2O2dcp(aq) = 1e-12 mol/l

mineral UO2dopePu = 1.9587 g
mineral UO2dopePu-h2o2dcp = 1.9587 g
mineral UO2dopePu-o2dcp = 1.9587 g
mineral H2O2dcp-radiolysis = 1 mol/l

database = ../../../../tdb/Thermochimie-v9-modif-bis.tdb
exclude colloids, gases, minerals
include Coffinite(am), UO2:2H2O(am)
include Haiweeite, Uranophane, Soddyite(synt1), Schoepite
include PuO2:2H2O(am), PuO2(OH)2:H2O(s)

redox = enabled

include Dismut
define mineral Dismut {
  composition = 1 H2O2dcp(aq), -1 H2O, -0.5 O2dcp(aq)
  logK = 17.18
  kinetics {
    rate = 2.5e-9 molal/s
    w-term, species = H2O2dcp(aq)
    y-term {
      species = Dismut
      power = 0.1
    }
  }
}

extend mineral UO2dopePu {
  surface = 1.5e-4 m2/g
  kinetics {
    area = UO2dopePu
    rate = -2e-12 mol/m2/s
    y-term, species = UO2dopePu
  }
}

```

```

    }
}
extend mineral UO2dopePu-h2o2dcp {
  surface = 1.5e-4 m2/g
  kinetics {
    area = UO2dopePu-h2o2dcp
    rate = -1e-6 mol/m2/s
    y-term, species = UO2dopePu-h2o2dcp
    w-term {
      species = H2O2dcp(aq)
      power = 0.59
    }
  }
}
}
extend mineral UO2dopePu-o2dcp {
  surface = 1.5e-4 m2/g
  kinetics {
    area = UO2dopePu-o2dcp
    rate = -1.5e-7 mol/m2/s
    y-term, species = UO2dopePu-o2dcp
    w-term {
      species = O2dcp(aq)
      power = 0.74
    }
  }
}
}
extend mineral H2O2dcp-radiolysis {
  kinetics {
    area = UO2dopePu
    rate = -4e-10 mol/m2/s
    y-term, species = H2O2dcp-radiolysis
  }
}
}

extend mineral UO2dopePu {
  logK = -100(25)
}

extend mineral UO2:2H2O(am) {
  logK = -0.6
}

bring time to 450 days
output = ebn
samples = 10000
select time in days
select pH
select aqueous{UO2[2+]} in mol/l
select aqueous{PuO2[2+]} in mol/l
select Eh in mV
select H2O2dcp(aq), O2dcp(aq), O2(aq) in mol/l
select minerals in g
select aqueous{H4(SiO4)} in mol/l
select SI{Haiweeite}

```

## ANNEXE 4 : CARACTERISATIONS DES PRECIPITES SUR LA SURFACE DE LA LAME DE FER CORRODEE EN EAU SYNTHETIQUE DU COX EN PRESENCE DE $\text{UO}_2$ 50 ANS

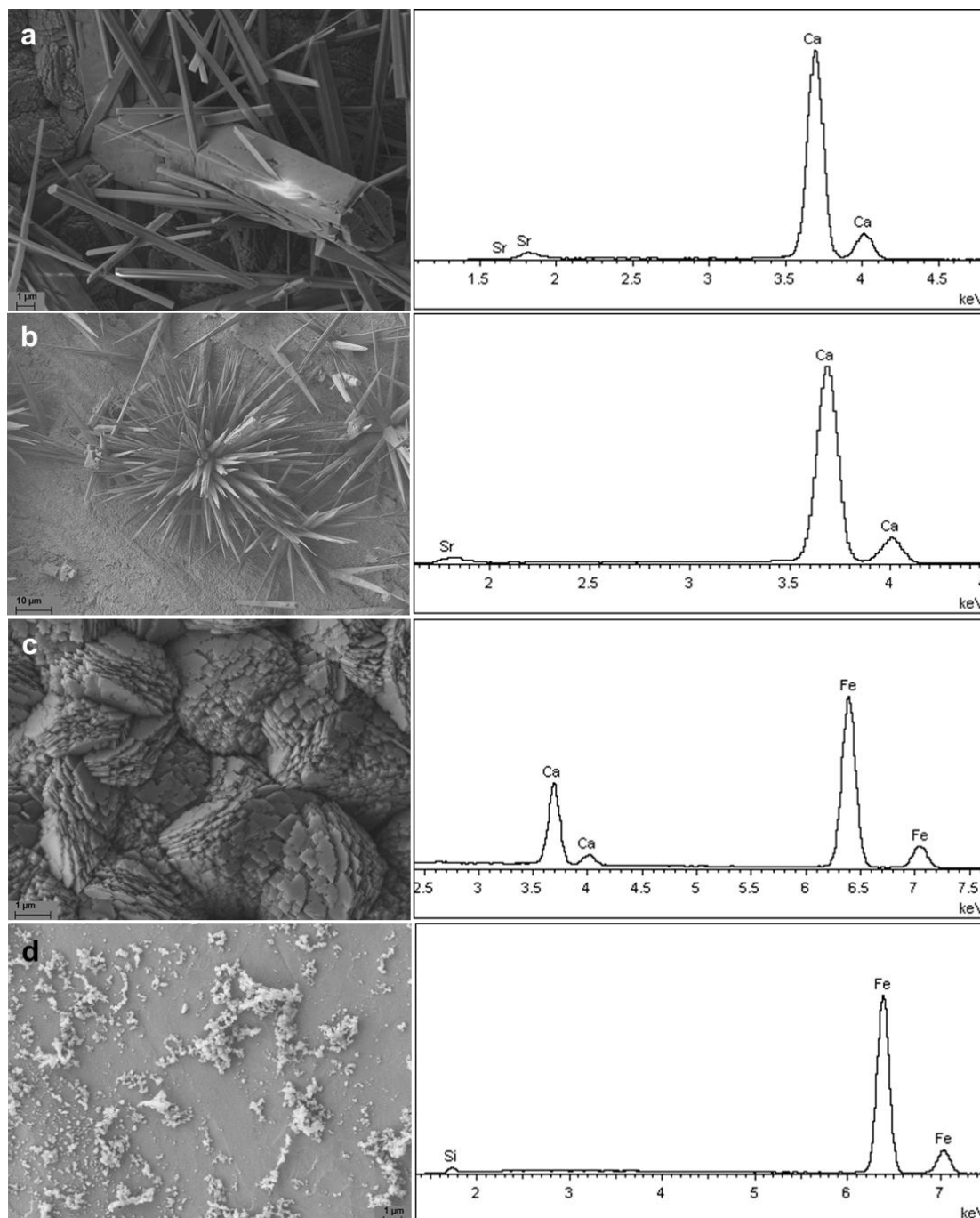


Figure A-2 : Micrographies MEB et analyses EDS de précipités observés sur une lame de fer corrodée en eau synthétique du COx en présence de  $\text{UO}_2$  50 ans : a) aragonite (face vers  $\text{TiO}_2$ ), b) aragonite (face vers  $\text{UO}_2$ ), c) ankérite (face vers  $\text{TiO}_2$ ), d) silice.

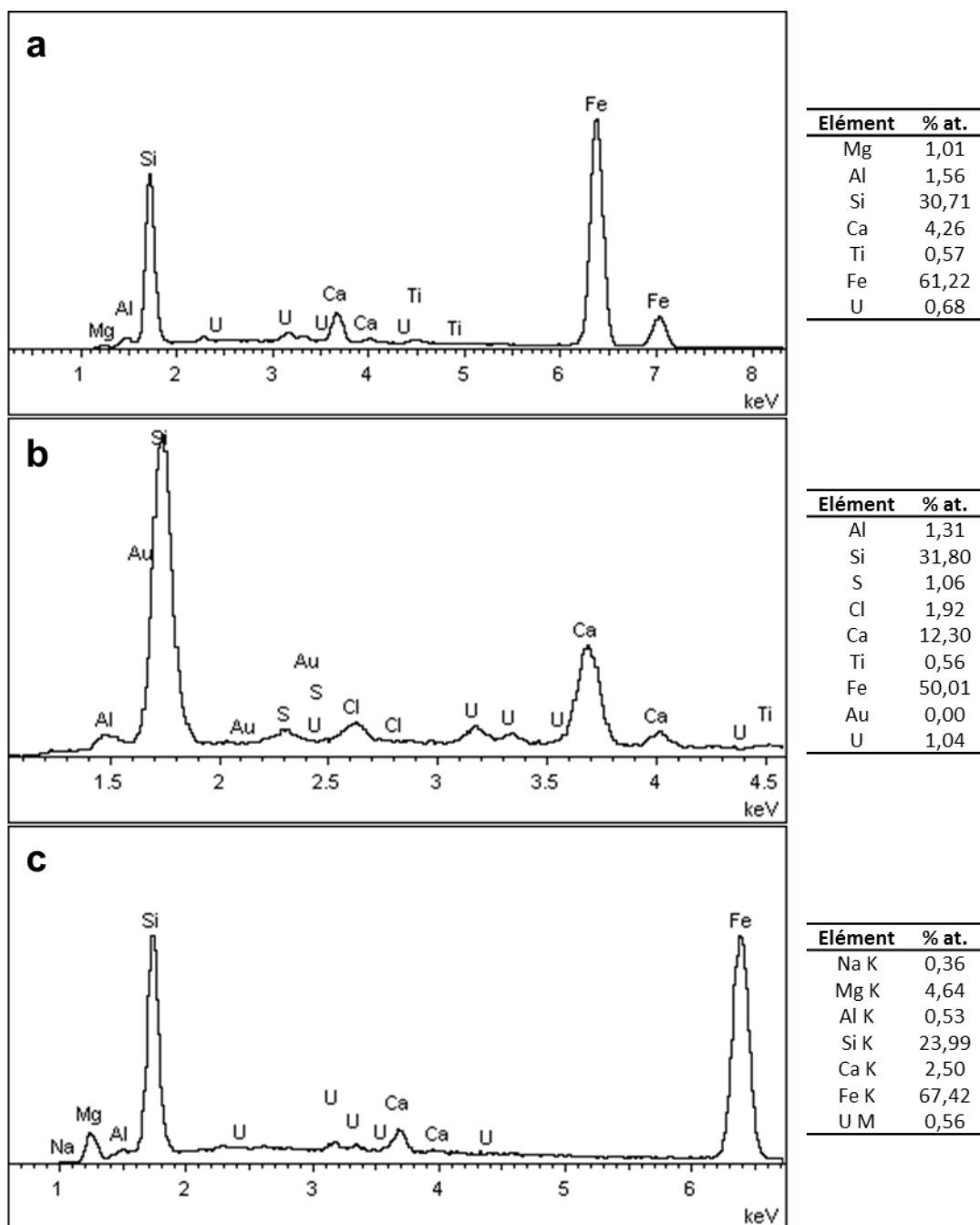


Figure A-3 : Analyses EDS réalisées sur des particules contenant de l'uranium sur une lame de fer corrodée en eau synthétique du COx en présence de  $\text{UO}_2$  50 ans. Les analyses a, b, c sont relatives respectivement aux images b, c et d de la Figure IV-37.



## ANNEXE 5 : FICHIER HYTEC : MODELISATION DE L'ALTERATION DE UO<sub>2</sub> 50 ANS EN EAU SYNTHETIQUE DU COX EN PRESENCE DE FER

```
# Geometry and diffusion
# -----
domain = 0,0 2.5,0 2.5,8 0,8 cm
radial = enabled, axis = 0,0 0.0,8 cm

zone solution_up {
  geometry = rectangle 1.25,5.5,2.5,5 cm, nodes = 5,10
  diffusion = 1e-9 m2/s
  porosity = 1
  geochem = solution
  temperature = 25 C
}
zone solution_down {
  geometry = rectangle 1.25,1.5,2.5,3 cm, nodes = 25,30
  diffusion = 1e-9 m2/s
  porosity = 1
  geochem = solution
  temperature = 25 C
}
zone pellet_1 {
  geometry = rectangle 0.2,1.5,0.4,0.2 cm, nodes = 4,2
  diffusion = 1e-9 m2/s
  porosity = 0.5
  geochem = pellet
  temperature = 25 C
}
zone pellet_2 {
  geometry = rectangle 0.2,1.8,0.4,0.2 cm, nodes = 4,2
  diffusion = 1e-9 m2/s
  porosity = 0.5
  geochem = pellet
  temperature = 25 C
}
zone iron {
  geometry = rectangle 0.65,0.25,1.3,0.1 cm, nodes = 13,1
  diffusion = 1e-9 m2/s
  porosity = 0.5
  geochem = iron
  temperature = 25 C
}

# Geochemistry
# -----
unit solution {
  pH = 7.05
  Eh = 0.3 V
  total Na[+] = 43.2 mmol/l
```

```

total K[+] = 1.04 mmol/l
total Ca[2+] = 8.5 mmol/l
total Mg[2+] = 5.4 mmol/l
total Sr[2+] = 0.21 mmol/l
total Cl[-] = 41 mmol/l
total SO4[2-] = 14.7 mmol/l
total HCO3[-] = 2.4 mmol/l
total H4(SiO4) = 0.18 mmol/l
total Fe[2+] = 1e-10 mol/l
total O2dcp(aq) = 1e-12 mol/l
total H2O2dcp(aq) = 1e-12 mol/l
}
unit pellet {
  pH = 7
  Eh = 0.3 V
  total Na[+] = 43.2 mmol/l
  total K[+] = 1.04 mmol/l
  total Ca[2+] = 8.5 mmol/l
  total Mg[2+] = 5.4 mmol/l
  total Sr[2+] = 0.21 mmol/l
  total Cl[-] = 41 mmol/l
  total SO4[2-] = 14.7 mmol/l
  total HCO3[-] = 2.4 mmol/l
  total H4(SiO4) = 0.18 mmol/l
  total Fe[2+] = 1e-10 mol/l
  total O2dcp(aq) = 1e-12 mol/l
  total H2O2dcp(aq) = 1e-12 mol/l
  mineral UO2dopePu = 20 kg/l
  mineral UO2dopePu-h2o2dcp = 20 kg/l
  mineral UO2dopePu-o2dcp = 20 kg/l
  mineral H2O2dcp-radiolysis = 1 mol/l
}
unit iron {
  pH = 7
  Eh = -0.2 V
  total Na[+] = 43.2 mmol/l
  total K[+] = 1.04 mmol/l
  total Ca[2+] = 8.5 mmol/l
  total Mg[2+] = 5.4 mmol/l
  total Sr[2+] = 0.21 mmol/l
  total Cl[-] = 41 mmol/l
  total SO4[2-] = 14.7 mmol/l
  total HCO3[-] = 2.4 mmol/l
  total H4(SiO4) = 0.18 mmol/l
  total Fe[2+] = 1e-10 mol/l
  total O2dcp(aq) = 1e-12 mol/l
  total H2O2dcp(aq) = 1e-12 mol/l
  mineral Fe_metal = 2.25 kg/l
# Masse totale "disque" de fer = 0.6 g
}

database = ./Thermochimie-v9-modif-bis.tdb
exclude colloids, gases, minerals
redox = enabled

```

```
include UO2:2H2O(am), Haiweeite, Schoepite
include PuO2:2H2O(am), PuO2(OH)2:H2O(s)
include Goethite-O2dcp, Goethite-H2O2dcp
include Calcite, Siderite

extend mineral UO2dopePu {
  logK = -100
}
extend mineral UO2:2H2O(am) {
  logK = -0.6
}

include Dismut
define mineral Dismut {
  composition = 1 H2O2dcp(aq), -1 H2O, -0.5 O2dcp(aq)
  logK = 17.18
  kinetics {
    rate = 2.5e-9 molal/s
    w-term, species = H2O2dcp(aq)
    y-term {
      species = Dismut
      power = 0.1
    }
  }
}

extend mineral UO2dopePu {
  surface = 1.5e-4 m2/g
  kinetics {
    area = UO2dopePu
    rate = -1e-12 mol/m2/s
    y-term, species = UO2dopePu
  }
}

extend mineral UO2dopePu-h2o2dcp {
  surface = 1.5e-4 m2/g
  kinetics {
    area = UO2dopePu-h2o2dcp
    rate = -1e-6 mol/m2/s
    y-term, species = UO2dopePu-h2o2dcp
    w-term {
      species = H2O2dcp(aq)
      power = 0.59
    }
  }
}

extend mineral UO2dopePu-o2dcp {
  surface = 1.5e-4 m2/g
  kinetics {
    area = UO2dopePu-o2dcp
    rate = -1.5e-7 mol/m2/s
    y-term, species = UO2dopePu-o2dcp
    w-term {
      species = O2dcp(aq)
```

```

        power = 0.74
    }
}
extend mineral H2O2dcp-radiolysis {
    kinetics {
        area = UO2dopePu
        rate = -4e-10 mol/m2/s
        y-term, species = H2O2dcp-radiolysis
    }
}
extend mineral Fe_metal {
    surface = 20 cm2/g
    kinetics {
        area = Fe_metal
        rate = -2e-9 mol/m2/s
        y-term, species = Fe_metal
    }
}

# Simulation parameters
# -----
duration = 450 days
timestep = variable {
    start-value = 10 sec
    maximum = 6 h
}

# Output specifications
# -----
samples = 45
output = t1-new-bis
verbose = disabled

select distance in cm
select pH
select Eh in V
select O2(aq) in mol/l
select aqueous{PuO2[2+]}, aqueous{UO2[2+]} in mol/l
select aqueous{Ca[2+]}, aqueous{CO3[2-]}, aqueous{H4(SiO4)} in
mol/l
select H2O2dcp(aq), O2dcp(aq) in mol/l
select aqueous{Fe[2+]} in mol/l
select minerals in mol/l
select Dismut in mol/l
select porosity

```

## ANNEXE 6 : CARACTERISATIONS DES PRECIPITES SUR LA SURFACE DE LA LAME DE FER CORRODEE EN EAU SYNTHETIQUE DU COX EN PRESENCE DE $\text{UO}_2$ 10000 ANS

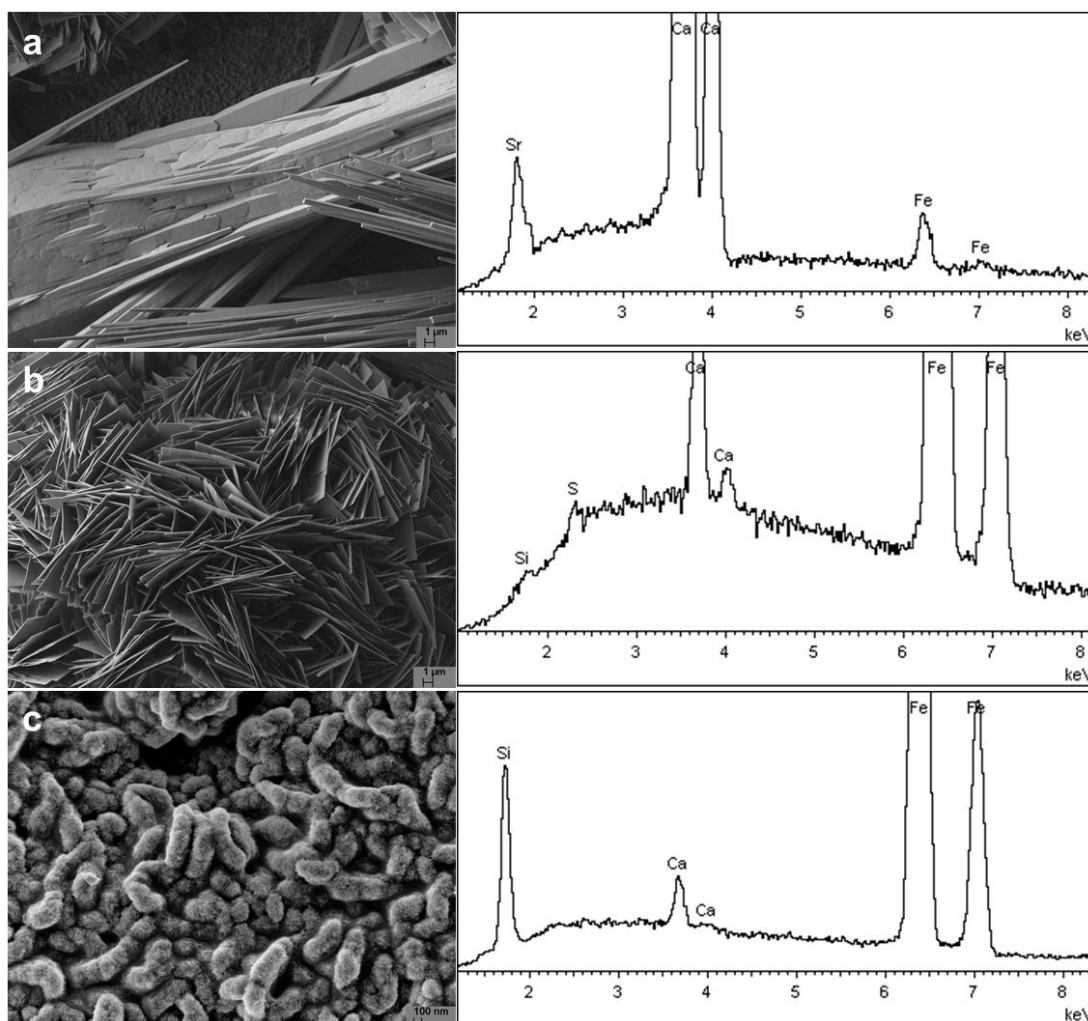
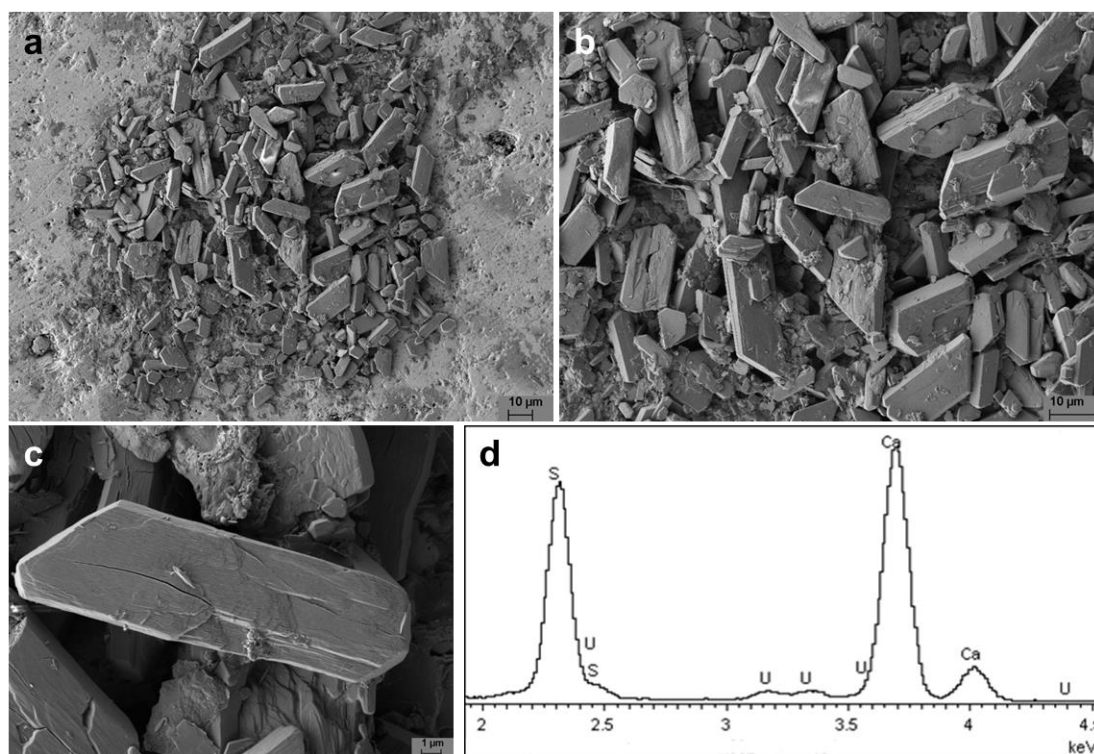


Figure A-4 : Micrographies MEB et analyses EDS de précipités observés sur une lame de fer corrodée en eau synthétique du COx en présence de  $\text{UO}_2$  10000 ans : a) aragonite, b) chukanovite, c) silice.

**ANNEXE 7 : PRECIPITATION DE  $\text{CaSO}_4(\pm\text{H}_2\text{O})$  SUR LA SURFACE D'UNE PASTILLE DE MOX 7% ALTEREE EN EAU SYNTHETIQUE DU COX.**



*Figure A-5 : Micrographies MEB (a, b, c) et analyse EDS associée (d) de précipités de  $\text{CaSO}_4(\pm\text{H}_2\text{O})$  sur la surface d'une pastille de MOx 7 % altérée en eau synthétique du COx.*

## **Etude de l'altération de la matrice (U,Pu)O<sub>2</sub> du combustible irradié en conditions de stockage géologique : Approche expérimentale et modélisation géochimique**

**RESUME :** Afin d'évaluer les performances du combustible irradié en situation de stockage géologique, des recherches sont menées sur le comportement à long terme des combustibles irradiés (UOx et MOx) en conditions environnementales se rapprochant de celles du site de stockage français. L'objectif de cette thèse est de déterminer si la géochimie de la couche géologique d'argilites du Callovo-Oxfordien (COx) et la corrosion des conteneurs en acier (produisant du fer et de l'hydrogène) ont un impact sur la dissolution oxydante de la matrice (U,Pu)O<sub>2</sub> sous radiolyse alpha de l'eau.

Des expériences de lixiviation ont été réalisées avec des pastilles de UO<sub>2</sub> dopées en émetteurs alpha (Pu) et du combustible MOx MIMAS (non irradié ou irradié en réacteur) afin de mettre en évidence l'influence de l'eau du COx et de la présence de fer métallique sur la dissolution oxydante de ces différents matériaux induite par la radiolyse de l'eau. Les résultats indiquent un effet inhibiteur de l'eau du COx sur la dissolution oxydante de la matrice UO<sub>2</sub>. D'autre part en présence de fer, deux régimes différents sont observés. Sous irradiation alpha dominante telle que celle attendue en stockage géologique, la dissolution oxydante de la matrice UO<sub>2</sub> et du combustible MOx est très fortement inhibée du fait de la consommation des espèces radiolytiques oxydantes par le fer en solution avec précipitation d'hydroxydes de Fe(III) à la surface des pastilles. En revanche, sous forte irradiation beta/gamma comme dans le cas du combustible irradié, les traceurs de l'altération indiquent que celle-ci se poursuit en présence de fer tandis que la concentration en uranium en solution est contrôlée par la solubilité de UO<sub>2</sub>(am,hyd). Ceci est expliqué par le déplacement du front redox de la surface du combustible vers la solution homogène ne protégeant plus le combustible. Les modèles géochimique (code CHESS) et de transport réactif (code HYTEC) développés représentent correctement les principaux résultats et mécanismes mis en jeu.

**Mots-clés :** combustible irradié MOx, uranium, radiolyse, environnement, lixiviation, modélisation CHESS HYTEC

## **Study of (U,Pu)O<sub>2</sub> spent fuel matrix alteration under geological disposal conditions: Experimental approach and geochemical modeling**

**ABSTRACT:** To assess the performance of direct disposal of spent fuel in a nuclear waste repository, researches are performed on the long-term behavior of spent fuel (UOx and MOx) under environmental conditions close to those of the French disposal site. The objective of this study is to determine whether the geochemistry of the Callovian-Oxfordian (COx) clay geological formation and the steel overpack corrosion (producing iron and hydrogen) have an impact on the oxidative dissolution of the (U,Pu)O<sub>2</sub> matrix under alpha radiolysis of water.

Leaching experiments have been performed with UO<sub>2</sub> pellets doped with alpha emitters (Pu) and MIMAS MOx fuel (un-irradiated or spent fuel) to study the effect of the COx groundwater and of the presence of metallic iron upon the oxidative dissolution of these materials induced by the radiolysis of water. Results indicate an inhibiting effect of the COx water on the oxidative dissolution. In the presence of iron, two different behaviors are observed. Under alpha irradiation as the one expected in the geological disposal, the alteration of UO<sub>2</sub> matrix and MOx fuel is very strongly inhibited because of the consumption of radiolytic oxidative species by iron in solution leading to the precipitation of Fe(III)-hydroxides on the pellets surface. On the contrary, under a strong beta/gamma irradiation field, alteration tracers indicate that the oxidative dissolution goes on and that uranium concentration in solution is controlled by the solubility of UO<sub>2</sub>(am,hyd). This is explained by the shifting of the redox front from the fuel surface to the bulk solution not protecting the fuel anymore. The developed geochemical (CHESS) and reactive transport (HYTEC) models correctly represent the main results and occurring mechanisms.

**Keywords:** MOx spent fuel, uranium, radiolysis, environment, leaching, CHESS HYTEC modeling

